

**Synthese und ESR/ENDOR - Spektroskopie
partiell deuterierter verdrehter
organischer TT-Radikale**

Inaugural-Dissertation

**zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Klaus Hinrichs**

aus Hitzacker

1977

SYNTHESE UND ESR/ENDOR - SPEKTROSKOPIE
PARTIELL DEUTERIEERTER VERDRILLTER
ORGANISCHER π - RADIKALE

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Hinrichs
aus Hitzacker



1. Gutachter: Prof.Dr.H.Kurreck

2. Gutachter: Prof.Dr.W.Broser

Tag der mündlichen Prüfung: **13.5.77**

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.H.Kurreck im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof.Dr.H.Kurreck danke ich für die Überlassung des Themas sowie für die stete Förderung der Arbeit durch wertvolle Diskussionen und Anregungen und nicht zuletzt für die großzügige Bereitstellung der erforderlichen Mittel.

Ausdrücklich danken möchte ich auch den Herren Dr.R.Biehl (2.Physikalisches Institut, Freie Universität Berlin), W.Lubitz, B.Kirste für die Unterstützung bei den Messungen und zahlreichen Diskussionen ebenso wie den Herren Dr.U.Mennenga und Dr.J.Reusch, die einen Teil der Substanzen zur Verfügung stellten.

Ferner gilt mein Dank allen Mitgliedern in den Arbeitsgruppen von Herrn Prof.Dr.H.Kurreck und Herrn Prof.Dr.K.Möbius, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden bereits teilweise veröffentlicht:

1. K.HINRICHS, H.KURRECK, W.NIEMEIER

Tetrahedron 30, 315 (1974)

2. K.HINRICHS, B.KIRSTE, H.KURRECK

Tetrahedron 33, 151 (1977)

3. R.BIEHL, K.HINRICHS, H.KURRECK, W.LUBITZ,

U.MENNENGA, K.ROTH

J. Am. Chem. Soc. (im Druck)

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	7
2. Problemstellung	9
3. Grundlagen der magnetischen Resonanzmethoden	11
3.1. ESR (Elektronenspinresonanz)	11
3.2. ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance)	16
3.3. TRIPLE-Resonanz (Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanz)	22
4. Molekülorbitalmodelle	29
5. Galvinoxyle	34
5.1. Dynamische Prozesse	34
5.2. ESR- und ENDOR-Spektren	39
5.3. Diskussion der Meßergebnisse	46
5.3.1. Zuordnung der Kopplungskonstanten	46
5.3.2. Exemplarische Auswertung der Kinetik für das o-Phenylphenylgalvinoxyl	49
5.3.3. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung	53
6. Periphenylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe	56
6.1. Phenylhyperkonjugation	56
6.2. ESR und ENDOR an deuterierten Verbindungen	59
6.3. Synthesen	61
6.3.1. Deuterierte 9,10-Diphenyl- und 9-Phenylanthracene	61
6.3.2. Deuterierte Octaphenylquaterphenyle (OPQ)	64
6.4. Bestimmung des Deuterierungsgrades	66
6.5. ESR- und ENDOR-Spektren	69
6.5.1. Diphenylanthracenanionen	69
6.5.2. Diphenylanthracenkationen	73
6.5.3. 9-Phenylanthracenanionen	73
6.5.4. Octaphenylquaterphenylanionen	76
6.6. Diskussion der Meßergebnisse	78
7. Pentaphenylcyclopentadiene	86
7.1. Bahnentartung	86
7.2. Synthesen	90
7.3. Diskussion der ENDOR-Spektren	91

8.	Experimenteller Teil	93
8.1.	Spektrometerbeschreibung	93
8.2.	Radikalerzeugung	95
8.2.1.	Anionen	95
8.2.2.	Kationen	96
8.2.3.	Neutralradikale	97
8.3.	Präparative Ansätze	97
8.4.	Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen	100
8.4.1.	Galvinoxyle	100
8.4.2.	Periphenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe	100
8.4.3.	Pentaphenylcyclopentadiene	101
9.	Zusammenfassung	102
10.	Ausblick	104
11.	Anhang: Synthese von Indol-2,4,5,6,7-d ₅	105
11.1.	Optischer Nachweis von magnetischer Resonanz (ODMR)	105
11.2.	Synthesen	106
11.3.	Konstitutionssicherung	108
11.4.	Präparative Ansätze	109
12.	Literaturverzeichnis	112

1. Einleitung

Die magnetische Resonanzspektroskopie läßt sich erfolgreich zur Aufklärung der Molekülstruktur einsetzen.

So werden die verschiedenen Techniken der Kernresonanzspektroskopie bereits routinemäßig für die Untersuchung diamagnetischer Verbindungen angewendet, denn die Wechselwirkungen der magnetischen Momente von Kernen wie H, F oder ^{13}C hängen charakteristisch von der elektronischen Struktur des Moleküls ab.

Für die Untersuchung paramagnetischer Stoffe ist dagegen die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) am besten geeignet. Da die meisten organischen Moleküle diamagnetisch sind, müssen die Verbindungen erst durch geeignete Reaktionen in das entsprechende Radikal überführt werden. In aromatischen Systemen wird das ungepaarte Elektron durch Delokalisierung stabilisiert und die isotrope Kern-Elektron-Hyperfeinwechselwirkung (HFS) von Proton und Elektron gibt dann Aufschluß über die Spindichteverteilung im Molekül. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons die Symmetrie des Molekülorbitals widerspiegelt, sind Aussagen über die Geometrie des Radikals möglich und der Vergleich mit berechneten Daten aus verschiedenen MO-Modellen führt zu einer engen Verknüpfung von Theorie und Experiment. So wurde z.B. für planare aromatische Systeme die Zulässigkeit der π -Elektronennäherungen bestätigt ¹⁾, während andererseits mit Hilfe der ESR an phenylsubstituierten verdrehten Kohlenwasserstoffradikalen eine π - σ -Wechselwirkung nachgewiesen werden konnte ^{2,3)}.

Für größere und unsymmetrische Moleküle sind die ESR-Spektren so komplex und/oder unaufgelöst, daß eine eindeutige Ermittlung und Zuordnung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist. In derartigen Fällen konnte die Protonen-ENDOR-Spektroskopie (Electron Nuclear Double Resonance) sehr erfolgreich eingesetzt werden, da gegenüber der ESR ein Auflösungsgewinn erzielt wird, und die Kopplungskonstanten direkt ermittelt werden können.

Oft ist die Zuordnung der Kopplungskonstanten nicht eindeutig, weil die ENDOR-Signale der Anzahl der Protonen nicht direkt proportional sind. Hier hat sich die vergleichende Untersuchung spezifisch deuterierter Verbindungen bewährt, da die Deuteronen und Protonensignale in unterschiedlichen Frequenzbereichen liegen, so daß die Linien deuterierter Molekülpositionen im Protonen-ENDOR-Spektrum nicht registriert werden ^{4,5)}.

Ebenso kann das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wertvolle Informationen für die Zuordnung und die Mechanismen der Delokalisation der ungepaarten Spindichte im Molekül geben. Die absolute Vorzeichenbestimmung gelingt in einigen Fällen mit der NMR. Seit kurzer Zeit ist es jedoch möglich, mit Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanzexperimenten (TRIPLE) relative Vorzeichen zu bestimmen⁶⁾.

Durch die technische Weiterentwicklung der experimentellen Anordnung sind die Anwendungsbereiche stark ausgedehnt worden. Es können neben Protonen auch andere Kerne wie D, ^{13}C , ^{14}N , F, P, (Na, K), Cs und Rb mit z.T. wesentlich kleinerem gyromagnetischem Verhältnis untersucht werden⁷⁻¹⁴⁾. Dabei ist das unterschiedliche Relaxationsverhalten einiger Kerne interessant, das unter anderem von der Anisotropie des g-Faktors und der Hyperfeinwechselwirkung abhängt. Die Alkalimetalle bilden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Ionenpaare und die beobachteten Kopplungskonstanten sind temperatur- und lösungsmittelabhängig, so daß hier Möglichkeiten zur Untersuchung der Solvation und der Natur der Bindung eines Ionenpaares gegeben sind.

Informationen über die Elektronenverteilung in der Umgebung eines Quadrupolkernes liefert die Quadrupolkopplungskonstante, deren Wert u. a. durch die Bindungspolarität und die Hybridisierungszustände beeinflusst wird. So konnte in einem deuterierten Perinaphthenylradikal für das Deuterium die Quadrupolkopplung einschließlich Vorzeichen bestimmt werden¹⁵⁾.

Moleküle, die im Grundzustand eine höhere Multiplizität aufweisen (Triplett, Quartett) oder durch Anregung in ausreichendem Maß solche Zustände ausbilden, können ebenfalls mit ENDOR untersucht werden, um die HFS-Wechselwirkungen in diesen Zuständen zu messen¹⁶⁾.

Nicht zuletzt beeinflussen dynamische Prozesse wie z.B. gehinderte Rotation, Elektronentransfer oder Gegenionengleichgewichte die Lage, Intensität und Linienbreite von ENDOR-Signalen, so daß durch die Ermittlung von Übergangsraten und Aktivierungsparametern Rückschlüsse auf die sterischen Bedingungen im Radikal möglich sind.

Diese Beispiele zeigen, daß die ENDOR-Spektroskopie für die Strukturuntersuchungen organischer Radikale in vielen Bereichen eine wertvolle Ergänzung zur ESR ist.

2. Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen aromatische π -Radikale in Lösung mit ESR, ENDOR und TRIPLE-Resonanz untersucht werden. In den ersten Abschnitten wird das Prinzip der Resonanzmethoden erläutert, die zur Untersuchung folgender Probleme angewendet werden:

1. Einfluß von dynamischen Prozessen auf die Spektren von Galvinoxyl
2. Phenylhyperkonjugation in peri-phenylsubstituierten Anthracen- und Tetracen-Radikationen
3. Bahnentartung in teildeutierten Pentaphenylcyclopentadienylradikalen (ZIEGLER-Radikalen).

ESR-Untersuchungen an verschiedenen Galvinoxylen haben temperaturabhängige Veränderungen der Spektren ergeben. Da diese Änderungen durch un- aufgelöste HFS wenig spezifisch sind und sich nicht quantitativ auswerten lassen, soll durch ENDOR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen das Verhalten der Kopplungskonstanten und Linienbreiten ermittelt werden und im Rahmen eines dynamischen Prozesses gedeutet werden ¹⁷⁾.

Eine ganze Reihe von Arbeiten behandelt die Radikale phenylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe, wobei unterschiedliche Vorschläge zur Deutung der HFS gemacht werden ¹⁸⁻²⁰⁾. Für das Rubren konnte dagegen eine eindeutige Zuordnung durch die Spektroskopie verschieden deuterierter Derivate gemacht werden. Da die Spindichteverteilung sich nicht mehr mit einfachen reinen π -MO-Modellen beschreiben läßt, wurde ein Hyperkonjugationsmodell vorgeschlagen ^{2,3)}, mit dem die Daten für das Rubren sinnvoll gedeutet werden konnten ⁵⁾. Um die Allgemeingültigkeit dieses Modells zu testen, sollen für eine Reihe von deuterierten 9,10-Diphenylanthracen- und 9-Phenylanthracen-Radikalen die Kopplungen und relativen Vorzeichen bestimmt werden. Die Synthese weiterer Modellsubstanzen soll durchgeführt werden.

Für einige para-methylsubstituierte Pentaphenylcyclopentadienylradikale (PPCPD) werden temperaturabhängige Kopplungskonstanten beobachtet ²¹⁾. Da es sich bei dem unsubstituierten PPCPD um ein System mit energetisch entarteten Zuständen handelt, soll geklärt werden, ob die Aufhebung der Bahnentartung durch einen spezifischen Substituenteneffekt der Methylgruppe (+I-Effekt) hervorgerufen wird oder ob eine unsymmetrische Substitution der Protonen durch Deuteronen bereits ausreicht, wie es z.B. für Monodeuteroenzolanionen beobachtet wurde ²²⁾.

In einem Anhang ist die Synthese von Indol-2,4,5,6,7-d₅ beschrieben, das für ODMR-Messungen (Optical Detection of Magnetic Resonance) vorgesehen ist.

3. Grundlagen der magnetischen Resonanzmethoden

3.1. ESR (Elektronenspinresonanz)

Das Elektron wird durch Masse (m), Ladung (e) und Spin ($\vec{s}$) beschrieben. In einem äußeren Magnetfeld ($\vec{B}_0$), dessen Richtung die z-Achse eines Koordinatensystems definieren soll, kann das magnetische Moment ($\vec{\mu}_s$), das nach Gl.(1) mit dem Spin verknüpft ist, nur zwei bestimmte Stellungen relativ zu $\vec{B}_0$ einnehmen (siehe Abb. 1).

Die zugehörigen Spinzustände werden mit α ($\hat{=}$ spin up) und β ($\hat{=}$ spin down) bezeichnet.

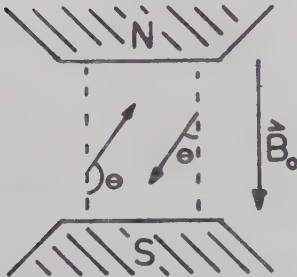


Abbildung 1 : Richtungsquantelung von $\vec{\mu}_s$ im Magnetfeld

$$\vec{\mu}_s = -\gamma_e \vec{s} \quad ; \quad (\gamma_e = g_e \mu_B / \hbar) \quad (1)$$

γ_e = gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons

μ_B = BOHR'sches Magneton

g_e = g-Faktor des freien Elektrons

Die Energiedifferenz (ΔE) der beiden Zustände hängt von der Stärke des äußeren statischen Magnetfeldes ab, Gl.(2).

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad (\text{Elektronen-ZEEMAN-Effekt}) \quad (2)$$

Mit einem elektromagnetischen Wechselfeld $\vec{B}_1$ senkrecht zu $\vec{B}_0$ ist es möglich, magnetische Dipolübergänge zu induzieren, wenn die Resonanzbedingung, Gl.(3),

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (3)$$

erfüllt ist. - (Die analogen Beziehungen (1-3) gelten für die Kernresonanz, wenn die entsprechenden Größen - Kernmagneton (μ_n) und Kern-g-Faktor (g_n) - eingesetzt werden.)

Für ein Wasserstoffatom ($S=1/2$, $I=1/2$) lassen sich die möglichen Energieeigenwerte durch Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung ermitteln.

$$\hat{H}_S \Psi = E \Psi \quad (4)$$

Der Spin-HAMILTON-Operator $\hat{H}_S$ ist nur von den Elektronen- und Kernspinoperatoren $\hat{S}$ und $\hat{I}$ abhängig und enthält die Beiträge der Wechselwirkungsenergien mit den äußeren und inneren Magnetfeldern. In isotroper Lösung werden Elektronen-, Kern-ZEEMAN- und Kern-Elektron-Wechselwirkungsenergien berücksichtigt; Gl.(5).

$$\hat{H}_S = g_e \mu_B \hat{S}_z - g_n \mu_N \hat{B}_0 \hat{I}_z + a \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (5)$$

Von der Hyperfeinwechselwirkung wird nur der isotrope Anteil mit der Kopplungskonstanten a gemessen, weil die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die BROWN'sche Molekularbewegung in Lösung entweder völlig ausgemittelt wird oder in hochviskosen Lösungsmitteln nur eine Linienverbreiterung bewirkt.

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines s-Elektrons am Kernort nicht verschwindet, stellt a ein Maß für die Kontaktwechselwirkung dar ²³⁾.

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B g_n \mu_N \left| \Psi^H(o) \right|^2 \quad (6)$$

$\left| \Psi^H(o) \right|^2$ = Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Kernort

Die Funktionen Ψ sind aus den Produkten der Spinfunktionen (α, β) konstruiert, z.B. $\Psi_1 = |\alpha_e \alpha_n\rangle; \dots; \Psi_4 = |\beta_e \beta_n\rangle$. Die Eigenwerte $m_s = \pm 1/2$ von $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ werden durch die Vorzeichen symbolisiert. In Abb. 2 ist das Energieniveauschema für $a > 0$ und $a/h > \nu_n$ angegeben - ν_n entspricht der Frequenz des NMR-Überganges. Mit den Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ sind zwei ESR-Übergänge erlaubt.

Die Elektronenspins einer Radikalprobe, die in ein Magnetfeld gebracht wird, besetzen die Energieniveaus entsprechend dem BOLTZMANN-Gleichgewicht.

$$N_\alpha = N_\beta \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (7)$$

Die Unterschiede in den Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus die durch Hyperfeinwechselwirkung (HFS) und Kern-ZEEMAN-Effekt entstehen, sind sehr klein und werden hier nicht berücksichtigt. Wird ein polarisiertes

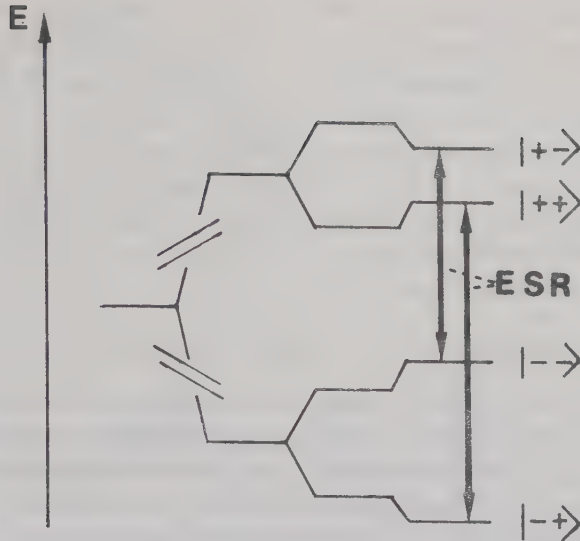


Abbildung 2 : Energieniveauschema ($I = S = 1/2$)

$$a > 0, a/\hbar < \nu_n$$

elektromagnetisches Wechselfeld ($\vec{B}_1$) senkrecht zu $\vec{B}_0$ mit der Resonanzfrequenz eingestrahlt, Gl.(3), so werden Übergänge in beiden Richtungen ($\beta \rightarrow \alpha$, $\alpha \rightarrow \beta$) induziert. Da das energetisch tiefere Niveau stärker besetzt ist, ist die Übergangsrate ($\beta \rightarrow \alpha$) größer als ($\alpha \rightarrow \beta$). Durch Wechselwirkung des Spinsystems mit der Umgebung (Gitter), wird die überschüssige Energie der angeregten Spins durch strahlungslose Desaktivierung abgegeben, so daß bei kleinen Feldern ($\vec{B}_1$) das BOLTZMANN-Gleichgewicht aufrechterhalten wird und eine Energieabsorption beobachtet werden kann.

Die charakteristische Zeitkonstante ist die Elektronenspinrelaxationszeit T_{1e} und die entsprechende Relaxationsrate (w_e) ergibt sich nach $w_e = (T_{1e})^{-1}$. Für größere Felder $\vec{B}_1$ wird die induzierte Rate vergleichbar mit w_e , d.h. die Besetzungszahldifferenz verringert sich und damit wird auch die beobachtete Energieabsorption kleiner: der ESR-Übergang wird gesättigt.

Für das 4-Niveau-System (Abb. 2) werden zwei ESR-Resonanzlinien im Abstand der isotropen Kopplungskonstante a erwartet. Der Spektrenschwerpunkt ist durch den g -Faktor bestimmt.

Weitere Informationen über das untersuchte System können durch die Analyse von Breite und Form der registrierten Resonanzlinien erhalten werden. Die Linienbreite oder Halbwertsbreite $\Delta\omega$ ist durch die Gesamtbreite der Absorptionskurve beim halben Wert des Linienmaximums definiert. Beliebige schmale Resonanzlinien sind aufgrund der HEISENBERG'schen Unschärferelation, Gl.(8), nicht möglich, da das eine unendlich lange Aufenthaltsdauer der Spins in den energiereichen Zuständen erfordern würde. Die Folge wäre ein sofortiger Ausgleich der Besetzungszahlen, d.h. die Sättigung.

$$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar \quad \text{bzw.} \quad \Delta\omega \cdot \Delta t \gtrsim 1 \quad (8)$$

Es wurde bereits erwähnt, daß das Spinsystem im Resonanzfall die Überschußenergie durch Wechselwirkung mit dem Gitter abgeben kann. Alle Vorgänge, die diese strahlungslose Energieübertragung ermöglichen, begrenzen die Lebensdauer der Spinzustände und bestimmen die longitudinale Relaxationszeit T_1 (Spin-Gitter-Relaxationszeit). Wenn nur T_1 -Prozesse wirksam sind, beträgt die Linienbreite der ESR-Linie also $\Delta\omega = 1/T_1$.

In Flüssigkeiten ergeben sich weitere Beiträge zur Linienbreite durch Prozesse, die eine zeitliche Änderung der ZEEMAN-Energieniveaus bewirken; z.B. ruft die Bewegung anderer magnetischer Momente am Ort des Elektrons zusätzliche elektromagnetische Wechselfelder hervor, so daß die Resonanzlinien bei leicht unterschiedlichen Frequenzen auftreten. Die charakteristische Relaxationszeit für derartige Vorgänge ist T_2' (Spin-Spin-Relaxationszeit). Als resultierende Halbwertsbreite des Absorptionssignals erhält man ²⁴⁾

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2'} \approx \frac{1}{T_2} \quad (9)$$

wobei die Zeitkonstante T_2 die Bedeutung einer effektiven Lebensdauer der Spinzustände hat und als transversale Relaxationszeit bezeichnet wird.

In einer Probe mit paramagnetischen Teilchen, die sich in einem statischen Magnetfeld ($\vec{B}_0$) befinden, wird eine makroskopische Magnetisierung $\vec{M}$ induziert, da sich die Einstellmöglichkeiten der Elementarmagnete (parallel oder antiparallel zu $\vec{B}_0$) energetisch unterscheiden und die Niveaus nach dem BOLTZMANN-Gleichgewicht besetzt sind (Abb. 3a). In der klassischen Betrachtungsweise führen die Elementarmagnete eine Präzession

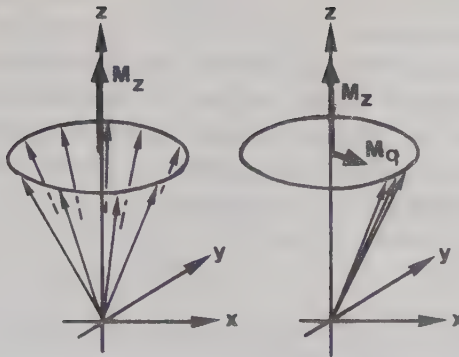


Abbildung 3 :

- a) isotrope Verteilung der Momente in der x,y-Ebene
- b) Ausbildung der Quermagnetisierung durch ein $\vec{B}_1$ -Feld

um $\vec{B}_0$ mit der LARMORfrequenz ω_L aus. Da die Momente in der x,y-Ebene isotrop verteilt sind, resultiert nur eine z-Komponente für $\vec{M}$. Wird ein polarisiertes Mikrowellenfeld ($\vec{B}_1$), das aus zwei in der x,y-Ebene entgegengesetzt rotierenden Komponenten besteht, eingestrahlt, wird eine rotierende (Kreisfrequenz : ω_1) Quermagnetisierung $\vec{M}_q$ hervorgerufen. Resonanz tritt ein, wenn die Frequenzen ω_1 und ω_L gleich sind.

Es ist zweckmäßig, ein rotierendes Koordinatensystem (u, v, z) einzuführen (Drehachse = z-Achse), da die Komponenten der makroskopischen Magnetisierung dann konstant sind, wenn das Koordinatensystem mit der Frequenz ω_1 rotiert.

Alle Effekte die $\vec{M}_q$ abbauen, entsprechen T_2 -Prozessen, und alle Vorgänge, die einen Zerfall der z-Komponente (M_z) bewirken, entsprechen T_1 -Prozessen. Mit diesen charakteristischen Zeiten können die BLOCH'schen Gleichungen im rotierenden System formuliert werden.

$$\frac{dM_u}{dt} = (\omega - \omega_L) M_v - \frac{M_u}{T_2} \quad (10)$$

$$\frac{dM_v}{dt} = -(\omega - \omega_L) M_u - \omega_1 M_z - \frac{M_v}{T_2} \quad (11)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_v - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (12)$$

$$(|\gamma| B_0 = \omega_L); |\gamma| B_1 = \omega_1$$

Die Lösung dieses gekoppelten Gleichungssystems liefert mit M_v den Anteil der Absorption, der als ESR-Linie gemessen wird. Durch eine weitere Diskussion lassen sich daraus Linienform- und -lage in einem ESR-Spektrum berechnen ²⁵⁾.

3.2. ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance)

Das ENDOR-Experiment gehört zu den Doppelresonanzmethoden; d.h. in diesem Fall, daß die Resonanzbedingungen für einen ESR-Übergang und NMR-Übergang gleichzeitig erfüllt werden. Ein ENDOR-Spektrum wird registriert, indem man eine ESR-Linie sättigend einstrahlt und die Änderung der ESR-Signalintensität registriert, wenn ein Radiofrequenzfeld (RF-Feld) durch den Bereich der NMR-Resonanzfrequenz gescannt wird.

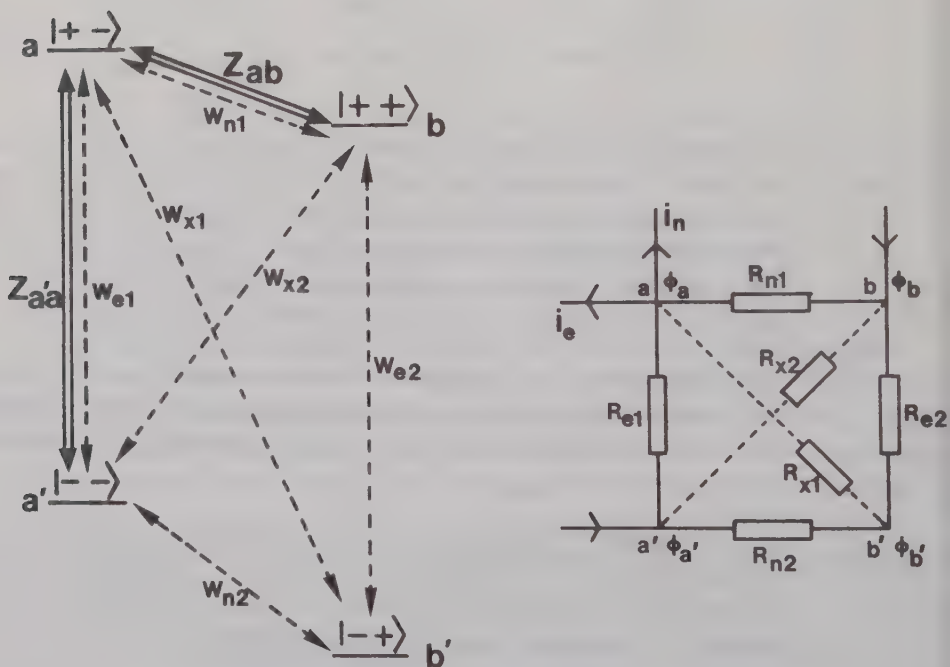


Abbildung 4 : 4-Niveau-Schema für $I=S=1/2$ mit den induzierten Raten und dem äquivalenten elektrischen Netzwerk nach BLOCH ^{26,27)}

In Abb. 4 ist anhand des 4-Niveau-Schemas das Prinzip des ENDOR-Experiments demonstriert. Zwischen den Niveaus a , a' , b , b' sind alle denkbaren Relaxationsraten eingezeichnet. Die Kreuzrelaxationsprozesse (w_{x1} , w_{x2}), die ein gleichzeitiges "Umklappen" von Elektronen- und Kernspin bewirken, sind für Protonen in Lösung fast immer zu vernachlässigen. Sie haben jedoch bei der Untersuchung von Heterokernen wie z.B. ^{13}C und ^{19}F große Bedeutung ^{8,10)}. Der ESR-Übergang ($a' \leftrightarrow a$) wird mit dem Mikrowellenfeld ($\vec{B}_1$) sättigend eingestrahlt, die induzierte Übergangsrate ist

dann durch $Z_{a'a}$ gegeben. In einem reinen ESR-Experiment ist im wesentlichen die Relaxationsrate w_{e1} wirksam, da die Kernspinrelaxation w_{n2} vergleichsweise ineffektiv ist. Entspricht dagegen das Radiofrequenzfeld der NMR-Resonanzbedingung für den Übergang ($a \leftrightarrow b$), so ist eine Entvölkerung des Niveaus a auf dem Wege ($a \rightarrow b \rightarrow b' \rightarrow a'$) möglich, vorausgesetzt die induzierte Rate Z_{ab} kann mit w_{n1} konkurrieren und $w_e \approx w_n$. Auf diese Weise erhöht sich die Besetzungszahldifferenz der Niveaus a und a' , so daß die Intensität des ESR-Signals anwächst. Diese Änderung wird als ENDOR-Signal registriert.

Mit den Auswahlregeln der NMR ($\Delta m_I = \pm 1, \Delta m_S = 0$) sind in dem 4-Niveau-Schema (Abb. 3a) zwei ENDOR-Übergänge möglich ($a \leftrightarrow b, a' \leftrightarrow b'$). Wenn die freie Kernfrequenz ν_n im Vergleich zu der Kopplung klein ist, liegen die beiden ENDOR-Signale symmetrisch um $a/2$, im anderen Fall bildet ν_n den Spektrenschwerpunkt.

$$\nu_{\pm(\text{ENDOR})} = \left| a/2 \pm \nu_n \right| \quad (13)$$

Damit kann man $|a|$, ν_n und g_n als Information aus dem ENDOR-Spektrum entnehmen. Da die freie Kernfrequenz immer positiv ist, ist eine Aussage über das Vorzeichen der isotropen Kopplungskonstante nicht möglich.

Im cw-Betrieb des NMR-Senders ($cw \hat{=}$ continuous wave) stellt sich ein stationärer Zustand für die Übergangsraten zwischen den Niveaus ein, und es ist möglich, Ratengleichungen für die zu- und abfließenden Spins aufzustellen. Zur Lösung hat BLOCH die Berechnung der Potentiale und der Stromverteilung in einem äquivalenten elektrischen Netzwerk vorgeschlagen²⁷⁾. Die Relaxationsraten entsprechen in diesem Bild elektrischen Leitwerten (d.h. reziproken OHM'schen Widerständen), die induzierten Raten $Z_{a'a}$ und Z_{ab} den Strömen i_e und i_n und die Besetzungszahldifferenzen den Potentialen (ϕ_i) an den Verzweigungspunkten (siehe Abb. 4). Mit Hilfe der KIRCHHOFF'schen Gesetze läßt sich dieser Stromkreis berechnen und unter bestimmten Voraussetzungen ist eine Erweiterung auf kompliziertere Systeme mit einer größeren Zahl verkoppelter Niveaus möglich.

In dieser Analogie bewirkt das sättigend eingestrahlte RF-Feld eine drastische Verkleinerung des Widerstandes R_{n1} und damit eine Erhöhung des Stromflusses zwischen den Niveaus a und b . Der Grenzfall der Gleichbesetzung dieser Niveaus entspricht einer Überbrückung von R_{n2} ("Kurzschluß").

Zur Abschätzung des relativen ENDOR-Effektes (E) kann man näherungsweise annehmen, daß $w_{e1} = w_{e2}$ und $w_{n1} = w_{n2}$ ist, so daß für die entsprechenden Widerstände gilt: $R_{e1} = R_{e2} = R_e$ und $R_{n1} = R_{n2} = R_n$; Die induzierte Rate Z_{ab} soll so groß sein, daß der Widerstand $R_{n2} \approx 0$ wird. •

$$E = \frac{(R_{an})^{-1} - (R_{aus})^{-1}}{(R_{an})^{-1}} \quad (14)$$

$1/R_{aus}$ = effektiver Leitwert für das ESR-Experiment (RF-Feld = aus)

$1/R_{an}$ = effektiver Leitwert für das ENDOR-Experiment (RF-Feld = an)

$$1/R_{aus} = \frac{1}{R_e} + \frac{1}{2R_n + R_e} \approx \frac{1}{R_e} + \frac{1}{2R_n} \quad (w_e \gg w_n; R_e \ll R_n) \quad (15)$$

$$1/R_{an} = \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_n + R_e} \approx \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_n} \quad (16)$$

Wenn die Gl. (15), (16) in Gl.(14) eingesetzt werden, erhält man

$$E = \frac{R_e}{2R_n} = \frac{w_n}{2w_e} \quad (17)$$

Für Protonen beträgt das Verhältnis $w_e/w_n \approx 10$, so daß der relative ENDOR-Effekt maximal 5% bezogen auf das ESR-Signal erreicht, was gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.^{28,29)}

Der nachzuweisende ENDOR-Effekt hängt also entscheidend von der Effektivität des zusätzlichen Relaxationsweges ab, der durch das RF-Feld eröffnet wird. Optimale Verhältnisse liegen vor, wenn neben der Sättigung des ESR- und NMR-Überganges die Raten w_e und w_n miteinander konkurrieren können. Über das unterschiedliche Temperaturverhalten von w_e und w_n ist eine Optimierung der Relaxationsraten möglich. Wirksame Relaxationsmechanismen sind in Lösung im wesentlichen die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die g-Faktor-Anisotropie und zeitabhängige Veränderungen von Kopplungskonstanten durch innermolekulare Bewegungen. Durch die BROWN'sche Molekularbewegung werden dann zeitlich veränderliche Zusatzfelder am Ort des Elektrons erzeugt. Eine FOURIER-Analyse zeigt, daß auch Frequenzen in der Nähe der Elektronenspinresonanz (ω_e) enthalten sind, wobei die Intensitätsverteilung der Frequenzen durch die Geschwindigkeit der erzeugenden magnetischen Momente gegeben ist, die wiederum durch Temperatur (T) und Viskosität (η) des Lösungsmittels

bestimmt wird. Die statistische Bewegung von Teilchen in Lösung kann durch Korrelationszeiten charakterisiert werden. Für die Relaxation in isotroper Lösung ist nur die Rotationskorrelationszeit (τ_R) von Bedeutung, da die Translationskorrelationszeit (τ_T) um eine Zehnerpotenz länger ist. Der Zusammenhang von τ_R für kugelförmige Teilchen mit dem Radius a und den Lösungseigenschaften (η, T) ist durch die STOKES-EINSTEIN-Beziehung gegeben; Gl.(18) ³⁰⁾.

$$\tau_R = \frac{4\pi}{3} a^3 \frac{\eta}{kT} \quad (18)$$

So ergibt sich z.B. für Wasser bei 20° C mit $\eta = 0.01$ Poise und $a = 1.5 \cdot 10^{-8}$ cm eine Rotationskorrelationszeit von $\tau_R = 3.6 \cdot 10^{-12}$ sec. Da für ein optimales ENDOR-Signal das Verhältnis $w_e/w_n \approx 1$ angestrebt wird, interessiert die Abhängigkeit von w_e, w_n mit τ_R Gl.(19), (20).

$$w_n \propto \frac{\tau_R}{1 + \omega_n^2 \tau_R^2} \quad (19)$$

$$w_e \propto \frac{\tau_R}{1 + \omega_e^2 \tau_R^2} \quad (20)$$

Mit $w_n \approx 6 \cdot 10^{10}$ Hz, $w_n \approx 10^8$ Hz, $\tau_R \approx 10^{-10}$ sec wird $\omega_e^2 \tau_R^2 \gg 1$ und $\omega_n^2 \tau_R^2 \ll 1$, d.h.

$$w_n \propto \tau_R; \quad w_e \propto 1/\tau_R$$

Elektronenspin- und Kernspinrelaxationsraten verhalten sich also unterschiedlich, so daß eine Optimierung für das Verhältnis w_n/w_e durch Variation von Viskosität und Temperatur des Lösungsmittels möglich ist.

$$w_n/w_e \propto (\eta/T)^2 \quad (21)$$

Die bisher angestellten Betrachtungen gelten für Protonen unter der Annahme, daß keine Kreuzrelaxationen auftreten. Wie unterschiedlich die jeweils optimalen Bedingungen sein können, wenn magnetische Heterokerne im Molekül sind, zeigen die ENDOR-Spektren einer ^{13}C -markierten Verbindung, (siehe Abb. 4a, b), die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden. Die beste Auflösung der Protonenlinien erhält man bei 180 K in Toluol. Die Signale des ^{13}C -Kerns können unter diesen Bedingungen gar nicht registriert werden, sondern treten erst bei erheblich höheren Temperaturen mit vergleichbarer Intensität auf (Abb. 5) ⁸⁾.

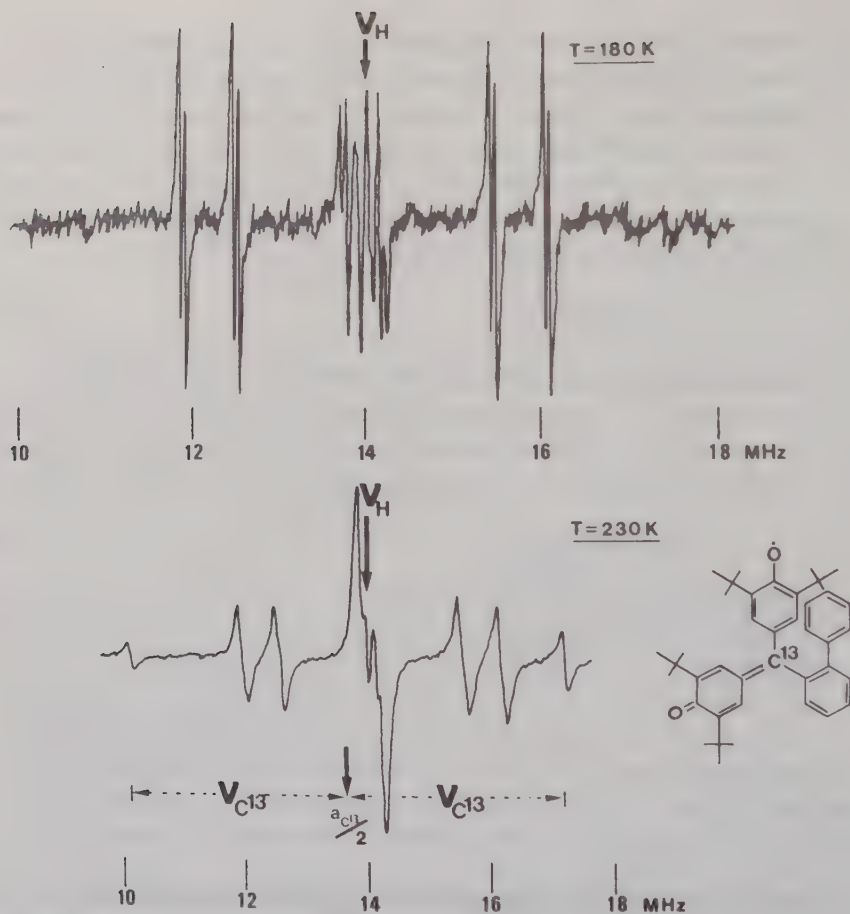


Abbildung 5 : ENDOR-Spektrum von ortho-Phenylphenyl-galvinoxyl (^{13}C) bei verschiedenen Temperaturen

Betrachtet man die Lage der Linien in Abb. 5 (unten), so fällt auf, daß die Protonensignale zwar alle symmetrisch zur freien Protonenfrequenz von $\nu_H = 14.01 \text{ MHz}$ liegen, die ^{13}C -Signale jedoch symmetrisch um $a_{13\text{C}}/2$. Für die Protonenkopplungen gilt also $a_H/2 < \nu_H$, während die ^{13}C -Kopplung mit 27.3 MHz deutlich größer als die freie Kernfrequenz $\nu_{13\text{C}} = 3.55 \text{ MHz}$ ist, so daß die ^{13}C -Linien im Abstand von $\pm \nu_{13\text{C}}$ um $a_{13\text{C}}/2$ registriert werden.

Weiterhin wird im Gegensatz zur ESR-Spektroskopie für jeden Satz äquivalenter Protonen nur ein Linienpaar registriert, da die jeweiligen NMR-Übergänge frequenzentartet sind. Um den Auflösungsgewinn gegenüber den ESR-Spektren zu zeigen, wird das Verhältnis der Liniendichten gebildet. Allgemein gilt für die Liniendichte Ω ³¹⁾:

$$\Omega = \frac{\text{Gesamtzahl der Linien}}{\text{Frequenzbreite des Spektrums}} \quad (22)$$

Für K Gruppen äquivalenter Kerne mit dem Kernspin I_k und N_k Kernen pro Gruppe erhält man für das ESR- bzw. ENDOR-Spektrum Gl.(23) bzw. Gl.(24):

$$\Omega_{\text{ESR}} = \frac{\prod_{k=1}^K (2N_k I_k + 1)}{\sum_{k=1}^K 2a_k N_k I_k} \quad (23)$$

$$\Omega_{\text{ENDOR}} = \frac{2K}{a_{\text{max}}} \quad (24)$$

a_{max} = max. Kopplungskonstante im Spektrum

Da die ESR- und ENDOR-Linienbreiten vergleichbar sind, ist das Verhältnis von $\Omega_{\text{ESR}}/\Omega_{\text{ENDOR}}$ ein Maß für die effektive Auflösungssteigerung durch die Verringerung der Linienzahl im ENDOR-Spektrum. Nach dem Termschema

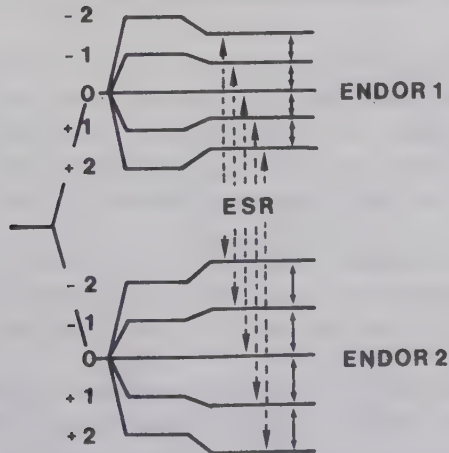


Abbildung 6 : Energieniveauschema für 1 Elektron und 4 äquivalente Protonen ³²⁾

der Abb. 6 sind z.B. für die Kopplung von einem Elektron mit vier äquivalenten Protonen fünf ESR-Linien aber nur zwei ENDOR-Linien zu erwarten.

3.3. TRIPLE-Resonanz (Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanz) 33,34)

Die Abschätzung des ENDOR-Effektes hat gezeigt, daß die Kernspinrelaxationsraten (w_n) den Engpaß für die Entsättigung des ESR-Überganges bilden. Inzwischen ist es experimentell möglich, zwei Kernresonanzfrequenzen (ν_1, ν_2) zusätzlich zu dem Mikrowellenfeld einzustrahlen, so daß in dem 4-Niveauschema (Abb. 4, S.16) die beiden möglichen NMR-Übergänge ($a \leftrightarrow b$ und $a' \leftrightarrow b'$) gesättigt werden. Mit der Stromkreisanalogie (Abb.4b, S.16) ist dann sofort einzusehen, daß eine Verstärkung des beobachtbaren ENDOR-Effektes auftritt, da die beiden Widerstände R_{n1} , R_{n2} "kurzgeschlossen" werden. Für Moleküle mit mehreren nicht äquivalenten Protonen sind hier zwei unterschiedliche Verfahren der TRIPLE-Resonanz möglich, die "Special"-TRIPLE- und "General"-TRIPLE-Resonanz genannt werden.

1. Special-TRIPLE-Resonanz: Die beiden RF-Felder werden symmetrisch von der Mitte des ENDOR-Spektrums - bei Protonen ist das die freie Kernfrequenz ν_H - nach außen "gesweept", so daß für eine Protonensorte alle zugehörigen NMR-Resonanzbedingungen gleichzeitig eingestrahlt werden.

2. General-TRIPLE-Resonanz: Im Gegensatz zum "Special-TRIPLE" werden jetzt die NMR-Frequenzen unterschiedlicher Protonen eingestrahlt. Zur Bestimmung der Kernresonanzfrequenzen wird zunächst ein normales ENDOR-Spektrum aufgenommen, um dann ein RF-Feld auf eine NMR-Resonanzbedingung einzustellen (Pump-Frequenz), während das zweite RF-Feld "gesweept" wird.

Bei entsprechender experimenteller Anordnung läßt sich die Auflösung steigern oder es sind aus charakteristischen Intensitätsänderungen Rückschlüsse auf die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten möglich.

Die Zusammenhänge lassen sich am Dreispinsystem ($I_1, I_2, S = 1/2$) übersichtlich darstellen. Der SpinHAMILTON-Operator lautet dafür

$$\hat{H}_S = g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{S}_z - g_n \mu_N \vec{I}_z (\hat{I}_{z1} + \hat{I}_{z2}) + \vec{S} \cdot (a_1 \hat{I}_{z1} + a_2 \hat{I}_{z2}) \quad (25)$$



Abbildung 7: Energieniveauschemata für ein Dreispringsystem ($S_{11}, T_0=1/2$) und Vergleich der Verknüpfung des Niveaus durch Relaxation (ohne Kreuzrelaxation) für ein "General"-TRIPLE-Experiment in Abhängigkeit des Vorzeichens der Kopplungskonstanten a_2

$$\frac{a_1 b}{a_2} \quad (a_1, a_2 > 0), \quad \bar{v}_2 = v_n - a_2/2 \quad \frac{c_1 d}{c_2} \quad (a_1 > 0 > a_2), \quad \bar{v}_2 = v_n + a_2/2$$

Die Energiewerte erhält man durch Anwendung von $\hat{H}_S$ auf Funktionen wie $\psi_1 = |\alpha_e \alpha_{n1} \alpha_{n2}\rangle; \dots \psi_8 = |\beta_e \beta_{n1} \beta_{n2}\rangle$. In Abb. 7 sind die Energieniveauschemata für zwei Kerne und ein Elektron unterschiedlicher Kopplungskonstanten (a_1, a_2) mit gleichem (Abb. 7a) und entgegengesetztem (Abb. 7c) Vorzeichen dargestellt. In Abb. 7b,d sind die Verknüpfungen der acht Niveaus durch Relaxation eingezeichnet, wobei Kreuzrelaxationen wieder nicht berücksichtigt werden.

Durch die Anwendung von Mikrowellenfeld und zwei RF-Feldern werden Raten zwischen mehreren Niveaus induziert, wie es für den Fall $a_1, a_2 > 0$ in Abb. 7b angedeutet ist. Die gleichen Frequenzen bewirken in einem System mit betragsmäßig gleichen Kopplungskonstanten aber entgegengesetzten Vorzeichen ($a_1 > 0 > a_2$) Übergänge zwischen anderen Niveaus (s. Abb. 7d). Dieses Verhalten kann man mit geeigneten experimentellen Anordnungen ausnutzen, um Vorzeichen relativ zueinander zu bestimmen, da die unterschiedliche Verknüpfung der Niveaus zu charakteristischen Intensitätsänderungen der Signale führt.

Auch dieses System läßt sich mit einem elektrischen Netzwerk simulieren, wenn man die acht Energieniveaus (Abb. 7b,d) in den Ecken eines Würfels anordnet (siehe Abb. 8).

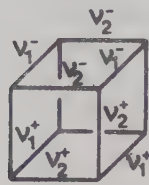
Die Elektronenspinrelaxationsraten (w_e) werden durch die Leitwerte in den vertikalen Kanten und die Kernspinrelaxation durch Leitwerte in den horizontalen Kanten des Würfels dargestellt. Durch den Wechsel des Vorzeichens der Kopplung a_2 vertauschen sich die Frequenzen ν_2^+, ν_2^- (siehe Abb. 8b). Die beiden markierten Punkte kennzeichnen den sättigend eingestrahlten ESR-Übergang, dessen Änderung in Abhängigkeit der eingestrahlten RF-Felder beobachtet wird, wobei es im Prinzip gleichgültig ist, welcher ESR-Übergang gewählt wird ³³⁾.

In diesem Bild kann man die einzelnen Experimente - ENDOR, "General"- und "Special"-TRIPLE - durch geometrische Figuren darstellen, die durch das Zusammenziehen der Würfelkanten entstehen, die den jeweils eingestrahlten NMR-Übergängen entsprechen (Abb. 8c-g).

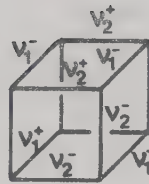
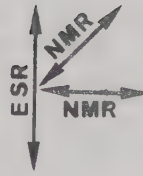
Für das ENDOR-Experiment erhält man auf diese Weise zwei Prismen (Abb. 8c,d), wenn z.B. die Frequenz (ν_2^-) eingestrahlt wird. Da sich in beiden Fällen das gleiche Netzwerk ergibt, entspricht das der Aussage, daß ENDOR die Vorzeichen von Kopplungskonstanten nicht unterscheidet.

$$\underline{a_1 \rangle a_2 \rangle 0}$$

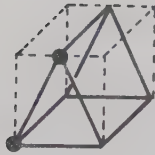
$$\underline{a_1 \rangle 0 \rangle a_2}$$



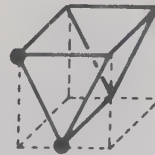
a



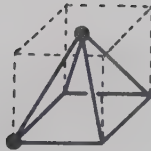
b



c



d



e



f



g

Abbildung 8 : Geometrische Darstellung der Verknüpfung durch Relaxation im 8-Niveauschema

Dagegen ergeben sich unterschiedliche Bilder, wenn v_1^- zusätzlich eingestrahlt wird ("General"-TRIPLE-Resonanz). Da in der Pyramide und im Tetraeder (Abb. 8e,f) weitere Widerstände überbrückt werden (Gesamtwiderstand ist kleiner als im Prisma), ist eine Verstärkung des ENDOR-Effektes zu erwarten, die für das "Special"-TRIPLE noch weiter anwächst (Abb.8g).

Experimentell läßt sich das unterschiedliche Verhalten in Abhängigkeit der Vorzeichen deutlich darstellen, wenn die festeingestellte Frequenz nicht moduliert und der Effekt phasenempfindlich zum "gesweepen" RF-Feld nachgewiesen wird. Damit erhält man folgende Intensitätsänderungen verglichen mit dem ENDOR-Signal:

$$V_{\text{Pyramide}} = \frac{S(\text{TRIPLE})}{S(\text{ENDOR})} \ll 1 \quad (26)$$

$$V_{\text{Tetraeder}} = \frac{S(\text{TRIPLE})}{S(\text{ENDOR})} \gg 1 \quad (27)$$

$$V_{\text{Quadrat}} > V_{\text{Tetraeder}} \quad (28)$$

Diese Beziehungen gelten auch, wenn mehrere Gruppen äquivalenter Protonen im Radikal enthalten sind und/oder die ESR-HFS nicht aufgelöst werden kann.

Anhand der Spektren des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 9,10-Diphenylanthracenanionradikals (DPA^-) sollen die dargestellten Zusammenhänge demonstriert werden (Diskussion der Zuordnung siehe Seite 69).

Das ENDOR-Spektrum ist notwendig, um die NMR-Frequenz für das TRIPLE-Experiment zu bestimmen. Hier wird der Übergang ν_2^+ sättigend eingestrahlt (gepumpt). Dabei wird Linie ν_1^+ kleiner, verglichen mit der korrespondierenden Linie ν_1^- , d.h. wenn die modulierte Sweep-Frequenz ν_1^+ und die Pumpfrequenz ν_2^+ eingestrahlt werden, wird ein Pyramidenexperiment durchgeführt (s. Gl.26). Dieses Netzwerk erhält man in dem "Relaxationswürfel" nur, wenn für die Vorzeichen gilt: $\text{sign}(a_1) = \text{sign}(a_2)$ (s. Abb. 8e). Gleiches gilt für die Kopplung a_3 . Die Linien ν_4^- , ν_4^+ verhalten sich jedoch gerade entgegengesetzt. Der Intensitätszuwachs bedingt ein Tetraeder (s. Abb. 8f), das aber nur mit der Bedingung $\text{sign}(a_4) \neq \text{sign}(a_2)$ gebildet wird.

Wenn gleichzeitig ν_1^+ (gepumpt) und ν_1^- (gesweep) eingestrahlt werden, entspricht das einem "Special"-TRIPLE-Experiment (s. Abb. 8g, Quadrat). - Die besondere Form des Signals ν_2^+ entsteht durch Überlagerungseffekte beider Oszillatoren. - Auf diese Weise lassen sich für alle Kopplungen die Vorzeichen relativ zur Kopplung des gepumpten Übergangs bestimmen.

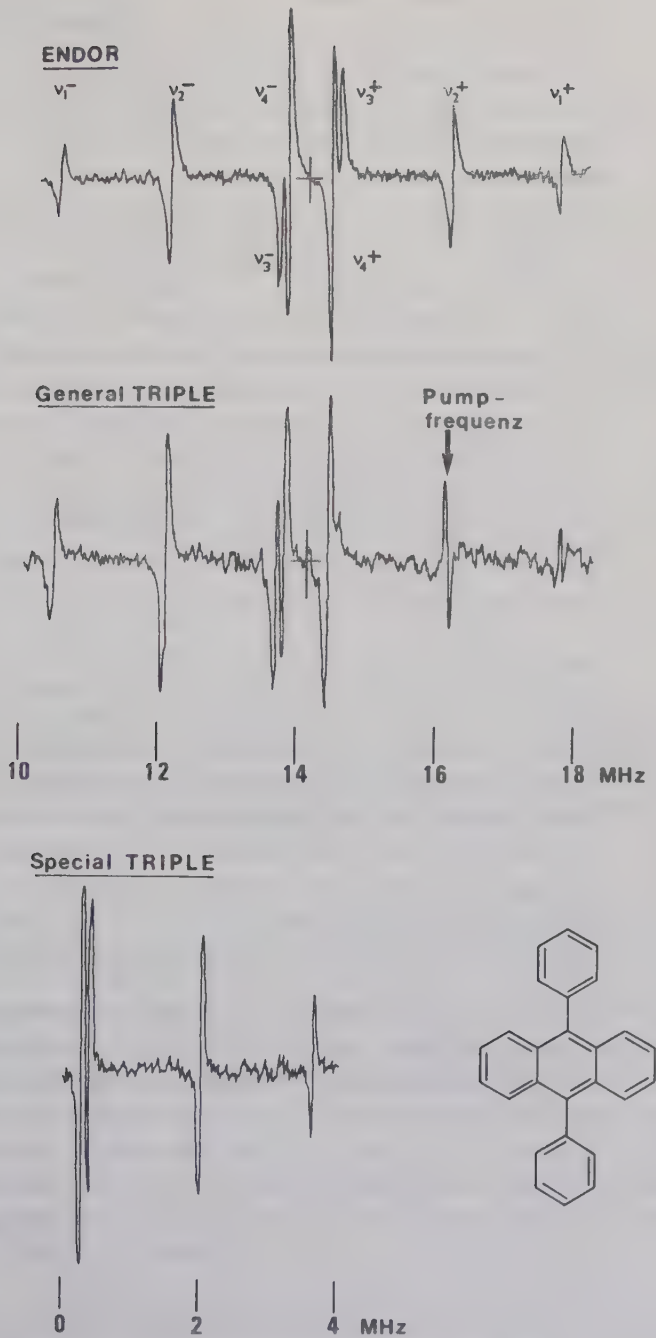


Abbildung 9 : ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Spektren von DPA^-

Im "Special"-TRIPLE-Spektrum tritt pro Kopplungskonstante nur eine Linie auf, da beide RF-Felder symmetrisch von der freien Protonenfrequenz nach außen gesweept werden. Der Abstand der Linien zum Nullpunkt beträgt dann $a/2$. Mit dieser Methode lassen sich schmalere Linien (d.h. bessere Auflösung) sowie ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis erzielen als bei ENDOR.

Zusammenfassend seien noch einmal einige Vor- und Nachteile der angewendeten Mehrfachresonanzmethoden aufgeführt.

Durch den Auflösungsgewinn - verglichen mit der ESR - ist es möglich, die Kopplungskonstanten komplizierter HFS-Spektren direkt zu ermitteln. Der Empfindlichkeitsverlust gegenüber der ESR liegt bei etwa einer Größenordnung, während gegenüber der NMR eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung erreicht wird, da Frequenzen im Bereich bis etwa 30 MHz eingestrahlt werden, der Effekt aber als Änderung des Mikrowellenüberganges (10 GHz) nachgewiesen wird (Quantentransformation). Man kann ENDOR- und TRIPLE-Resonanz auch als NMR-Experiment auffassen, wobei das ungepaarte Elektron als Detektor dient.

Weitere Informationen sind mit Dreifachresonanz durch Bestimmung der relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten zugänglich.

Da die Intensität der ENDOR-Signale der Anzahl der Protonen nicht mehr direkt proportional ist, sondern in komplizierter Weise von vielen Faktoren abhängt, geht die Multiplizität als Hinweis für die Zuordnung meistens verloren. Es sind bisher erst einige Versuche gemacht worden, Intensität und Anzahl der Protonen zu korrelieren^{28,35,36,37}. In Zweifelsfällen müssen andere Mittel, wie die Simulation der ESR-Spektren oder spezifische Deuterierung, herangezogen werden (siehe S. 61).

Neben diesen Möglichkeiten, die Kopplungskonstanten und damit die Spindichte Verteilung in einem Molekül zu bestimmen, ist die Untersuchung des Relaxationsverhaltens der verschiedenen Kerne mit ENDOR möglich.

4. Molekülorbitalmodelle

Zur Berechnung der Spindichtevertellung in organischen π -Radikalen werden semiempirische Verfahren angewendet, da die Zahl der Elektronen für ab-initio-Rechnungen in den meisten Fällen zu hoch ist, um mit realistischen Rechenzeiten auszukommen. Für viele chemische und physikalische Probleme genügt oft bereits die qualitative oder halbquantitative Kenntnis der Form der Molekülorbitale (MO), um die notwendigen Informationen extrahieren zu können. Die Vereinfachungen der MO-Modelle bestehen einerseits darin, daß eine Reihe von zu berechnenden Parametern durch experimentelle Größen wie z.B. Ionisierungspotentiale ersetzt werden, und andererseits werden die Wechselwirkungen von π - und σ -Elektronen unterschiedlich berücksichtigt.

Die näherungsweise Berechnung der Molekülwellenfunktion Ψ wird meistens mit einem LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomie Orbitals) gemacht, in dem wasserstoffähnliche Funktionen (ϕ_i) benutzt werden können.

$$\Psi_j = c_{j1}\phi_1 + c_{j2}\phi_2 + \dots + c_{jn}\phi_n = \sum_{\mu=1}^n c_{j\mu}\phi_{\mu} \quad (29)$$

Diesem Ansatz entspricht die Vorstellung, daß ein Elektron, das sich im Molekülorbital Ψ_j befindet, in der Nähe des Atoms μ im wesentlichen die Kräfte einwirken, die dem Atomorbital (AO) ϕ_{μ} äquivalent sind. Wenn das Elektron über n Zentren delokalisiert ist, werden n MO's konstruiert, deren Koeffizienten $c_{j\mu}$ so gewählt werden, daß die Energie des Moleküls minimal ist.

Für planare π -Radikale ist bereits das einfache HÜCKEL-Modell eine mögliche Beschreibung. Die π - und σ -Elektronen werden vollständig separiert und jede Wechselwirkung der π -Elektronen untereinander vernachlässigt. Diese Einschränkung wird durch die Einführung von COULOMB- und Resonanzintegralen (α, β) teilweise rückgängig gemacht, deren Werte für alle C-Atome konstant angenommen werden. Für nicht benachbarte Kohlenstoffatome werden die Resonanzintegrale Null gesetzt. Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung führt auf ein Gleichungssystem und liefert dann die Energieeigenwerte in den Einheiten von β . Mit diesen Energien lassen sich Koeffizienten $c_{j\mu}$ berechnen

$$H \Psi = E \Psi$$

SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\sum_{\mu}^n c_{j\mu} (H_{\rho\mu} - E_j \delta_{\rho\mu}) = 0 \quad (\rho, \mu = 1, 2, \dots, n) \quad \text{Gleichungssystem}$$

$$E_j = \alpha + x_j \beta \quad (j = 1, \dots, n)$$

$$\Psi_j = \sum_{\mu}^n c_{j\mu} \phi_{\mu}$$

Energieeigenwerte

MO-Eigenfunktionen

x_j = Energiekoeffizient

$$\delta_{\rho\mu} = \text{KRONECKER-Symbol: } \delta_{\rho\mu} = \begin{matrix} 1, & \rho = \mu \\ 0, & \rho \neq \mu \end{matrix}$$

In einem MO ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf eins normiert,

$$\int \Psi_j^2 d\tau = 1 \quad (30)$$

und da die AO's orthonormiert sind, ist sie auch durch die Summe der Quadrate der Koeffizienten gegeben.

$$\sum_{\mu} c_{j\mu}^2 = 1 \quad (31)$$

Für ein halbbesetztes Orbital erhält man dann die Spindichte am Zentrum μ

$$\rho_{\mu} = c_{j\mu}^2 \quad (32)$$

Obwohl im Rahmen dieses Modells einige Moleküleigenschaften, wie z.B. UV-Spektren, Redoxpotentiale und für den Fall planarer Kohlenwasserstoffradikale auch Spindichten, befriedigend berechnet werden können, sind einige schwerwiegende Nachteile nicht zu übersehen. So können nur positive Spindichten erklärt werden, während experimentell auch negative Werte gemessen werden. Hinzu kommt, daß eine Wechselwirkung von π - und σ -Orbitalen explizit ausgeschlossen wird, obwohl ungepaarte Spindichte im σ -System am Ort des Protons nachgewiesen wird, so daß eine Polarisierung des σ -Elektronenpaares der CH-Bindung durch das einsame Elektron im π -System angenommen werden muß (π - σ -Spinpolarisation).

Nach der HUND'schen Regel sind Zustände höherer Multiplizität energetisch begünstigt, so daß sich das Elektron mit α -Spin aus dem σ -Elektronenpaar bevorzugt in der Nähe des Kohlenstoffatoms aufhalten wird. Dadurch über-

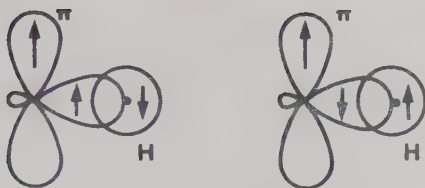


Abbildung 10 :
 π - σ -Spinpolarisation
 (C-H-Fragment)



Abbildung 11 :
 π - π -Spinpolarisation 39)

wiegt die β -Spindichte am Proton (siehe Abb.10). Mit einem analogen Mechanismus lassen sich negative Spindichten durch Polarisation eines π -Elektronenpaares erklären. Das ungepaarte Elektron besetzt das Orbital ψ_i und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Zentrum 1 sei sehr groß gegenüber der am Zentrum 2. Das Elektronenpaar des energetisch tieferliegenden Orbitals ψ_j wird dann polarisiert, da der Zustand (a) nach der HUND'schen Regel gegenüber (b) begünstigt ist (Abb. 11), so daß eine negative Spindichte am Zentrum 2 erzeugt wird, die die positive Spindichte des einsamen Elektrons überkompensieren kann.

Im Rechenverfahren von McLACHLAN 40) wird die geringere Abstoßung der Elektronen mit α -Spin durch Verringerung des COULOMB-Integrals ($\Delta\alpha_\mu$) dieser Elektronen in allen π -MO's an einem Zentrum μ berücksichtigt, während die Parameter der Elektronen mit β -Spin unverändert bleiben.

$$\Delta\alpha_\mu = 2\lambda\beta_{\text{eff}}\rho_\mu^\pi \quad (33)$$

Die Konstante λ beträgt für aromatische Kohlenwasserstoffe ~ 1.2 . Die variierten COULOMB-Integrale liefern - verglichen mit den HÜCKEL-Koeffizienten ($c_{0\mu}$) - andere Werte $c'_{j\mu}$. Durch die Summation über alle π -MO's erhält man zusätzlich zu der Spindichte nach dem HMO-Modell ($c_{0\mu}^2$) auch die Beiträge durch Polarisation.

$$\rho'_\mu = c_{0\mu}^2 + \sum_{j=1}^n (c'_{j\mu}^2 - c_{j\mu}^2) \quad (34)$$

Die Normierungsbedingung (Gl.30) ist weiterhin erfüllt, obwohl die Summe der Beträge größer als eins werden kann.

Während in diesen reinen π -MO-Verfahren die MO's aus p_z -Orbitalen gebildet werden, setzt sich die Basis bei den All-valence-Methoden aus den Atomorbitalen der Valenzschale zusammen. Das gilt z.B. für EHT (Extended-HÜCKEL-Theory) ⁴¹⁾, CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) und INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) ⁴²⁾. Für den Vergleich mit ESR-Daten sind die Ergebnisse nach dem INDO-Verfahren am besten geeignet, da hier zum Teil interelektronische Wechselwirkungen und Überlappungen berücksichtigt werden. Für nähere Beschreibungen dieser Methode sei auf die Literatur verwiesen ⁴²⁾.

Die Protonenkopplungskonstante (a_H) ist von der ungepaarten Spindichte (ρ_H) im $1s$ -Orbital nach Gl.(35) abhängig ²³⁾.

$$a_H = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B g_n \mu_n \left| \Psi \left(\begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix} \right) \right|^2 \rho_H = Q_{1s}^H \rho_H \quad (35)$$

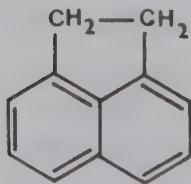
Für das Wasserstoffatom ($\rho_H = 1$) hat Q_{1s} den Wert von 506 Gauss. INDO-Rechnungen für planare π -Systeme liefern einen linearen Zusammenhang für die ungepaarte Spindichte in einem s -Orbital (ρ_{1s}^H) und dem benachbarten p_z -Orbital ($\rho_{C2p_z}^\pi$)

$$\rho_{1s}^H = -0.0429 \rho_{C2p_z}^\pi \quad (36)$$

Durch Kombination von Gl.(36) und Gl.(35) erhält man die empirisch gefundene McCONNELL-Beziehung Gl.(37) ⁴²⁾

$$a_H = -Q_{1s} \cdot 0.0429 \cdot \rho_{C2p_z}^\pi = -Q^\pi \cdot \rho_{C2p_z}^\pi \quad (37)$$

Ebenso ist die INDO-Näherung zur Berechnung von verdrehten π -Systemen gut geeignet, da direkte Wechselwirkungen von π - und σ -Orbitalen bei zunehmender Verdrehung im Gegensatz zu den π -MO-Verfahren berücksichtigt werden (siehe Abb. 12). Derartige π - σ -Wechselwirkungen werden auch Hyperkonjugation genannt.



Daß es sich dabei um einen recht effektiven Mechanismus handeln kann, zeigt z.B. die Kopplungskonstante der Methylenprotonen im Acenaphthenanion (21.1 MHz), die in der für Hyperkonjugation günstigen Lage fixiert sind ⁴³⁾.

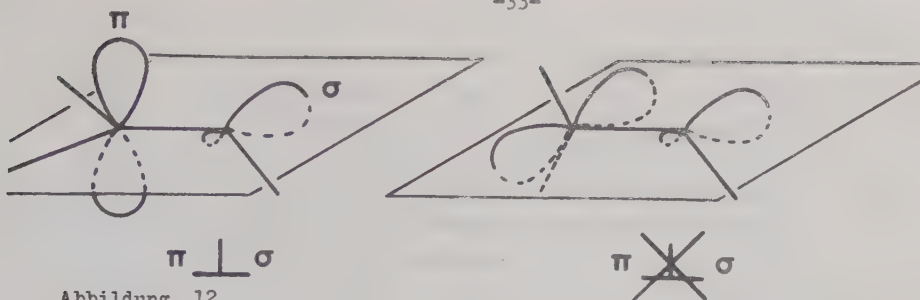


Abbildung 12

Einen Hinweis auf die Art des Mechanismus erhält man auch durch das Vorzeichen. Während die Polarisationsmechanismen Spindichte mit entgegengesetztem Vorzeichen induzieren, entspricht die Hyperkonjugation einer direkten Delokalisation der ungepaarten Spindichte aus dem π -System in das σ -System.

5. Galvinoxyle

5.1. Dynamische Prozesse

In Lösung befindliche Moleküle sind nicht starr, sondern im thermischen Gleichgewicht werden intramolekulare Freiheitsgrade wie z.B. Schwingungen und Rotationen um Einfachbindungen angeregt. Das Molekül wird vorzugsweise die Konformationen einnehmen, die sich durch einen möglichst geringen Energieinhalt auszeichnen. Diese Zustände entsprechen räumlichen Anordnungen, die im Falle von π -Systemen eine maximale Konjugation und/oder eine möglichst geringe sterische Behinderung der einzelnen Molekülfragmente ermöglichen. Die Häufigkeit der Übergänge von einer Konformation zur anderen hängt dann von der Temperatur und der freien Aktivierungsenthalpie ab, die zur Überwindung der Abstoßungskräfte und/oder des Energiegewinns durch Konjugation aufgebracht werden muß.

Tauschen bei diesen Vorgängen magnetisch inäquivalente Protonen ihre Plätze, kann dieser dynamische Prozess mit Hilfe von magnetischen Resonanzmethoden untersucht werden. Als typisches Beispiel sei die Temperaturabhängigkeit der Methylprotonensignale im ^1H -NMR-Spektrum des Trimesitylmethans diskutiert.

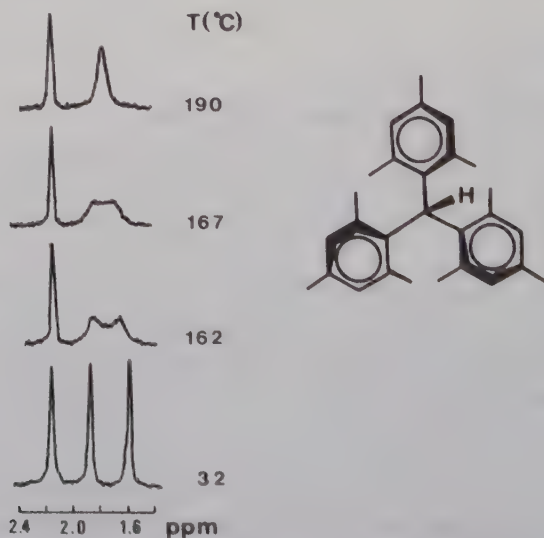


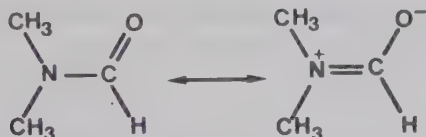
Abbildung 13 : Temperaturabhängigkeit der Methylprotonensignale des Trimesitylmethans ⁴⁴⁾

Referenz: Hexamethyldisiloxan.

Da die Trimethylphenylringe propellerartig angeordnet sind, gibt es drei magnetisch inäquivalente Methylgruppen mit dem Protonenverhältnis 1 : 1 : 1, die bei einer Temperatur von $T = 37^{\circ}\text{C}$ zu drei Resonanzlinien mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung führen. Wird die Probe aufgeheizt, verbreitern sich die beiden Hochfeldsignale, wandern aufeinander zu, und fallen bei $T = 190^{\circ}\text{C}$ zu einer Linie bei dem Mittelwert der chemischen Verschiebungen zusammen.

Dieses Verhalten läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß die Rotationsfrequenz der Trimethylphenylringe mit steigender Temperatur zunimmt. Bei tiefer Temperatur ($T = 37^{\circ}\text{C}$) sind die Umwandlungen der Konformationen ineinander so selten (d.h. die Lebensdauern sind groß verglichen mit der NMR-Zeitskala), daß das NMR-Spektrometer zwei unterschiedliche ortho-Methylprotonen 'sieht' (= slow jump). - Die NMR-Linie der para-Methylprotonen ist aus Symmetriegründen temperaturunabhängig. - Bei höheren Temperaturen wird die Rotation der Substituenten immer schneller ($\hat{=}$ häufiger), bis bei 190°C eine Mittelung über die ortho-Methylprotonen eintritt (= fast jump).

Während in diesem Molekül die Energiebarriere im wesentlichen durch die sterische Behinderung der Phenylringe bedingt ist, beruht die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren des Dimethylformamids auf dem partiellen Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung ⁴⁵⁾.



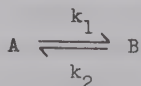
In ESR-Spektren können ähnliche Effekte auftreten, nur sind die Verhältnisse in den meisten Fällen erheblich komplizierter, da die HFS von organischen π -Radikalen oft zu linienreichen Spektren führt. Dynamische Prozesse bewirken eine zeitliche Modulation der HFS-Konstanten, so daß in Abhängigkeit der Kernspinzustände in gut aufgelösten ESR-Spektren alternierende Linienbreiteneffekte beobachtet werden können. Mit der Annahme, daß die Änderungen der Kopplungskonstanten durch einen Ratenprozess hervorgerufen werden, - d.h. die eigentliche Sprungzeit τ_0 ist klein verglichen mit der Lebensdauer τ der Konformationen -, können die veränderten Spektren mit halbklassischen Modellen gedeutet werden. Durch eine Analyse von Linienform, -lage und -breite für einen möglichst großen Tem-

peraturbereich lassen sich die Lebensdauern bzw. die Übergangsraten, die Aktivierungsenergien und andere thermodynamische Größen bestimmen.

ESR-Linien, die durch unaufgelöste HFS stark verbreitert sind, werden durch dynamische Prozesse oft nur wenig und unspezifisch beeinflusst, so daß eine detaillierte Analyse nicht möglich ist. Hier bietet sich die Untersuchung der temperaturabhängigen ENDOR-Spektren an. Im Unterschied zur ESR wird dann das Verhalten einer NMR-Linie beobachtet, und da die NMR-Übergänge äquivalenter Kerne gleichzeitig eingestrahlt werden, erhält man durch den Auflösungsgewinn gegenüber der ESR vereinfachte Spektren. Ein m_I -abhängiger Linienbreiteneffekt tritt dann natürlich nicht mehr auf.

Die verschiedenen theoretischen Ansätze für den Zusammenhang von Linienform und Lebensdauer können im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden (siehe z.B. ⁴⁵⁻⁴⁷). Es sollen lediglich die Beziehungen zusammengestellt werden, die sich aus den modifizierten BLOCH'schen Gleichungen ergeben, wenn ein Gleichgewicht zwischen zwei Konformationen (A,B) vorliegt ²⁵) und durch den dynamischen Prozess zwei Kopplungskonstanten modifiziert werden. Dabei ist der Begriff "dynamischer Prozess" nicht auf intramolekulare Bewegungen beschränkt, sondern umfaßt auch intermolekulare Vorgänge wie z.B. Ionenpaar-Gleichgewichte, Elektronen- und Protonenaustausch. Solche Vorgänge lassen sich im ESR-Spektrum verfolgen, wenn die Lebensdauer τ innerhalb des "Zeitfensters" der ESR-Spektroskopie liegt. Es wird durch die Auflösung, - d.h. Linienbreiten, die bestenfalls $\gtrsim 20$ kHz sind -, und die Frequenzbreite des Spektrums begrenzt, die für organische π -Radikale etwa ~ 100 MHz ist. Damit reicht die Zeitskala in günstigen Fällen von ca. 10^{-4} bis 10^{-9} sec ⁴⁸).

In Kapitel 3.1.(S.15) sind die BLOCH'schen Gleichungen angegeben, die die Zeitabhängigkeit der makroskopischen Magnetisierung $\vec{M}$ beschreiben. Die Absorption entspricht der Komponente M_V der Quermagnetisierung. Treten zwei Konformationen (A,B) auf, setzt sich die Quermagnetisierung ($\vec{M}_Q$) aus Beiträgen $\vec{M}_Q^A$ und $\vec{M}_Q^B$ zusammen. Wenn beim Übergang $A \rightarrow B$ ein Austausch magnetisch inäquivalenter Kerne stattfindet, muß der Zerfall



von $\vec{M}_Q^A$ ebenfalls berücksichtigt werden. Das Ausmaß dieses zusätzlichen Relaxationseffektes wird durch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 bestimmt. Analoges gilt für $\vec{M}_Q^B$. Für den Beitrag zur natürlichen Linien-

breite erhält man aus der Rechnung für die Absorptionskurve ²⁵⁾:

$$M_v' = -\omega_1 M_0 \tau \frac{2\delta\hat{\omega}^2}{\tau^2 [(\omega - \omega_L')^2 - \delta\hat{\omega}^2]^2 + 4(\omega - \omega_L')^2} \quad (38)$$

Vereinfachend wird dabei angenommen, daß die zusätzliche Linienbreite additiv zur ungestörten Linienbreite auftritt. Weiterhin werden die Lebensdauern der Konformationen A und B gleichgesetzt, was gleichbedeutend mit der Aussage ist, daß sich A und B energetisch nicht unterscheiden.

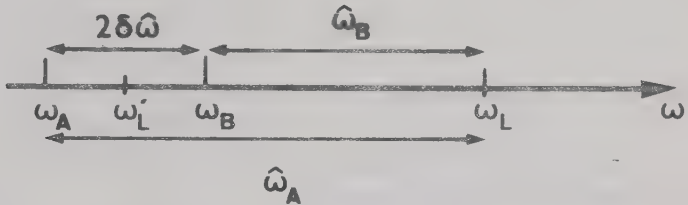


Abbildung 14 ²⁵⁾

Die in Gl.38 auftretenden Größen sind in Abb. 14 erläutert. ω_A und ω_B entsprechen zwei ESR-Linien, die durch den dynamischen Prozess beeinflusst werden. Bezogen auf die Resonanzfrequenz des freien Elektrons (ω_L) sind diese Linien durch die isotrope HFS-Wechselwirkung um

$$\hat{\omega} = \gamma \cdot \sum_k a_k m_{Ik} \quad (39)$$

verschoben.

Der Abstand der Linien ($2\delta\hat{\omega}$) ist aus gut aufgelösten ESR-Spektren oft direkt zu ermitteln. Der Mittelwert von ω_A und ω_B liegt bei ω_L' und entspricht der ESR-Linie für schnellen Austausch (fast jump). M_0 ist die statische Magnetisierung in z-Richtung, d.h. die Linie soll nicht durch Sättigung zusätzlich verbreitert sein.

Aus der Diskussion von Gl.38 erhält man alle Zusammenhänge von Lebensdauer und Linienform. So gilt für die Lage der Maxima der Absorptionslinien:

$$\omega = \omega_L' - \sqrt{\delta\hat{\omega}^2 - 2/\tau^2} \quad \text{für } \tau \gg \frac{\sqrt{2}}{\delta\hat{\omega}} \quad (40a)$$

$$\omega = \omega'_L$$

$$\text{für } \tau \leq \frac{\sqrt{2}}{\delta\omega} \quad (40b)$$

Für den Fall von Gl.40a treten noch zwei getrennte Maxima auf, d.h. die Lebensdauer der einzelnen Konformationen ist verglichen mit der ESR-Zeitskala noch so lang, daß keine vollständige Mittelung erfolgt. Die Bedingung von Gl.40b entspricht dagegen dem schnellen Austausch. Der Koaleszenzpunkt ist durch

$$\tau = \sqrt{2} / \delta\omega \quad (41)$$

gegeben. Die zusätzliche Linienbreite

$$\Delta\omega' = 2(\tau_2)^{-1} \quad (42)$$

läßt sich für die Grenzfälle großer und kleiner Lebensdauern durch einfache Beziehungen annähern.

$$\text{"slow jump"} \quad \Delta\omega' = 2/\tau \quad \text{für } \tau \rightarrow \infty \quad (43a)$$

$$\text{"fast jump"} \quad \Delta\omega' = \tau\delta\omega^2 \quad \text{für } \tau \rightarrow 0 \quad (43b)$$

Der Vergleich mit den exakten Lösungen zeigt, daß diese Näherungen mit Ausnahme eines Übergangsbereiches ($\tau\delta\omega \approx \sqrt{2}$; "intermediate region") sehr gut zur Auswertung herangezogen werden können²⁵⁾. Die "fast jump"-Näherung läßt sich unter Berücksichtigung der Abb. 14 zweckmäßig umformen,

$$(1/\tau_2)_{\text{ESR}} = 1/8 \gamma_e^2 \tau \left(\sum_k \delta a_k m_{Ik} \right)^2 \quad (44)$$

$$\text{mit } \delta a = a^A - a^B.$$

Die Übertragung auf zwei ENDOR-Linienpaare (Index 1, 2) ist möglich, wenn die Lage der ENDOR-Linien nach den Auswahlregeln der NMR ($\Delta m_I = 1$, $\Delta m_S = 0$) aus dem entsprechenden Energieniveauschema berechnet wird. Für den Abstand der Linie von der freien Kernfrequenz gilt dann in Analogie zur ESR

$$\omega = 1/2 \gamma_e \cdot a \quad (45)$$

so daß die zusätzliche ENDOR-Linienbreite im "fast jump"-Bereich durch Gl.46 gegeben ist.

$$(1/T_2)_{\text{ENDOR}} = 1/32 \gamma_e^2 \tau (a_1 - a_2)^2 \quad (46)$$

Es gibt in der Literatur bereits eine Reihe von Beispielen, in denen temperaturabhängige ENDOR-Spektren interpretiert werden (49-57).

Zusammenfassend seien noch einmal die Bedingungen und Näherungen genannt (58):

- 1.) Es handelt sich um einen Ratenprozess: ($\tau \ll T$)
- 2.) Die Kernspinorientierung bleibt während des Sprunges erhalten
- 3.) Die Lebensdauern der verschiedenen Konformationen sind gleich
- 4.) Die zusätzliche Linienbreite ($1/T_2'$) ist additiv zur ungestörten Linienbreite ($1/T_2$)
- 5.) Es treten keine weiteren Linienverbreiterungen (z.B. durch Sättigung) auf.

5.2. ESR- und ENDOR-Spektren

Radikale aus der Reihe der Galvinoxyle zeichnen sich durch außergewöhnliche thermische Stabilität und Reaktionsträgheit z.B. gegenüber Sauerstoff aus, so daß einige bereits in Substanz hergestellt werden konnten (59). Die ortho-ständigen tert.-Butylgruppen schirmen den Phenoxyl-sauerstoff offenbar so stark ab, daß Dimerisierungen und andere Folge-reaktionen erschwert sind. Über die Synthese und Eigenschaften dieser Verbindungen ist bereits berichtet worden (17,60-62). Im Rahmen dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit der ESR/ENDOR-Spektren, der Verbindungen 1 bis 6 (siehe Abb. 15) untersucht.⁺) Zur Vereinfachung wird die Nomenklatur "Substituent + Galvinoxyl" verwendet, z.B. Verbindung 2 $\hat{=}$ Phenylgalvinoxyl. (rationelle Nomenklatur siehe Kapitel 8.4., S. 100)

Abb. 16 enthält die ESR- und ENDOR-Spektren der Radikale 2 - 6 für die Temperaturbereiche 160 - 180 K und 270 - 350 K.

ESR-Spektren. Die ESR-Spektren konnten im gesamten angegebenen Temperaturbereich in Toluol aufgenommen werden. Alle Spektren außer dem des COPPINGER-Radikals (1) bestehen aus einem Quintett, das bei hohen Temperaturen ein Intensitätsverhältnis von 1 : 4 : 6 : 4 : 1 zeigt, was vier äquivalenten Protonen entspricht.

⁺) Diese Messungen wurden zum Teil in Zusammenarbeit mit B. Kirste gemacht. Dissertation FU-Berlin 1977

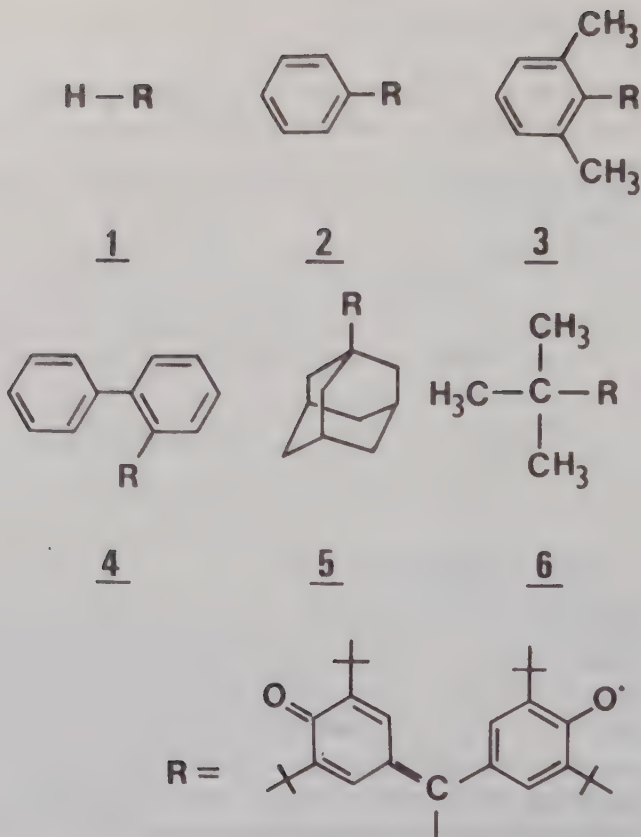
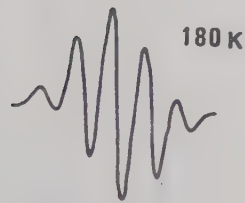


Abbildung 15 : Substanzenschlüssel: Galvinoxyle

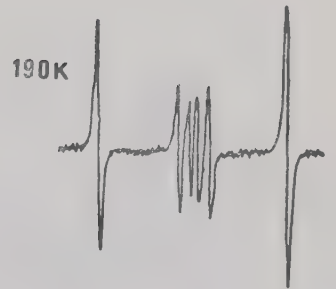
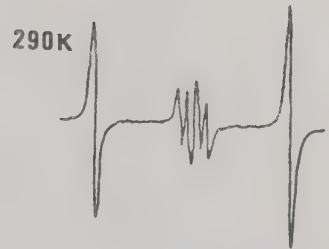
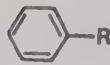
Die Linienbreite beträgt immer 300 - 500 kHz und wird durch die unaufgelöste HFS der 36 tert.-Butylprotonen am Galvinoxylrest und entsprechend kleine Kopplungen des jeweiligen Substituenten hervorgerufen. Beim Abkühlen verändern sich in den Spektren der Verbindungen 4 - 6 die Linienbreiten und für Adamantyl- (5) und Pivalingalvinoxyl (6) wird ein Übergang zum Linientriplett beobachtet. Die Temperaturvariation wurde an allen Proben in beiden Richtungen vorgenommen, um die Reversibilität des Temperaturverhaltens sicherzustellen.

ENDOR-Spektren. Da das optimale Verhältnis der Relaxationsraten (w_e/w_n) von Viskosität und Temperatur des Lösungsmittels abhängt, ist es oft nicht möglich, mit einer Probe ENDOR-Spektren über einen größeren Temperaturbereich aufzunehmen. Darum wurden für verschiedene Temperaturen Lösungsmittel geeigneter Viskosität gesucht, deren Wechselwirkungen mit

Abbildung 16



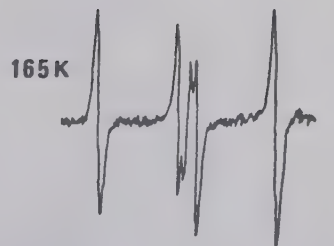
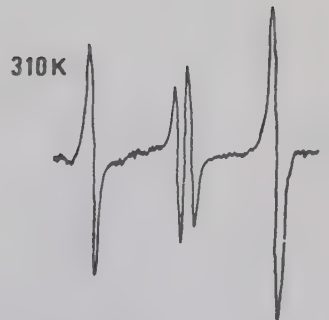
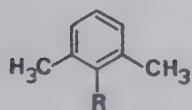
→ 5 MHz



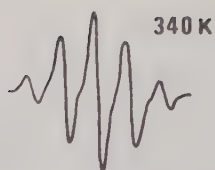
MHz $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{6}$



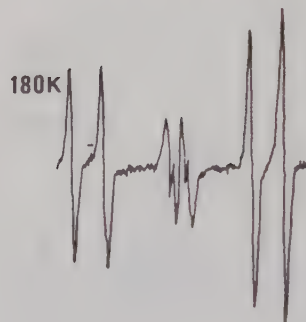
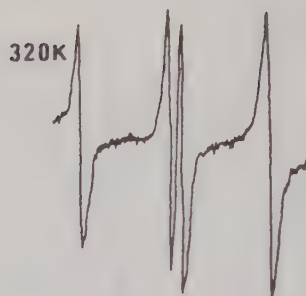
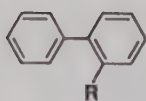
→ 5 MHz



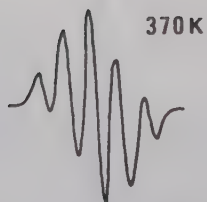
MHz $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{6}$



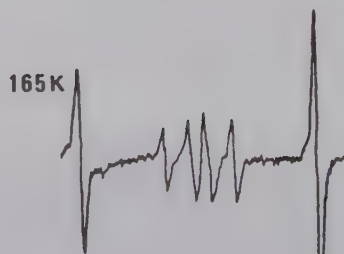
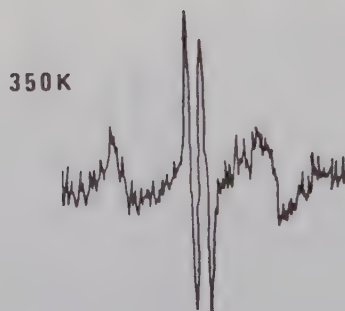
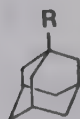
→
5 MHz



MHz $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{6}$



→
5 MHz



MHz $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{6}$

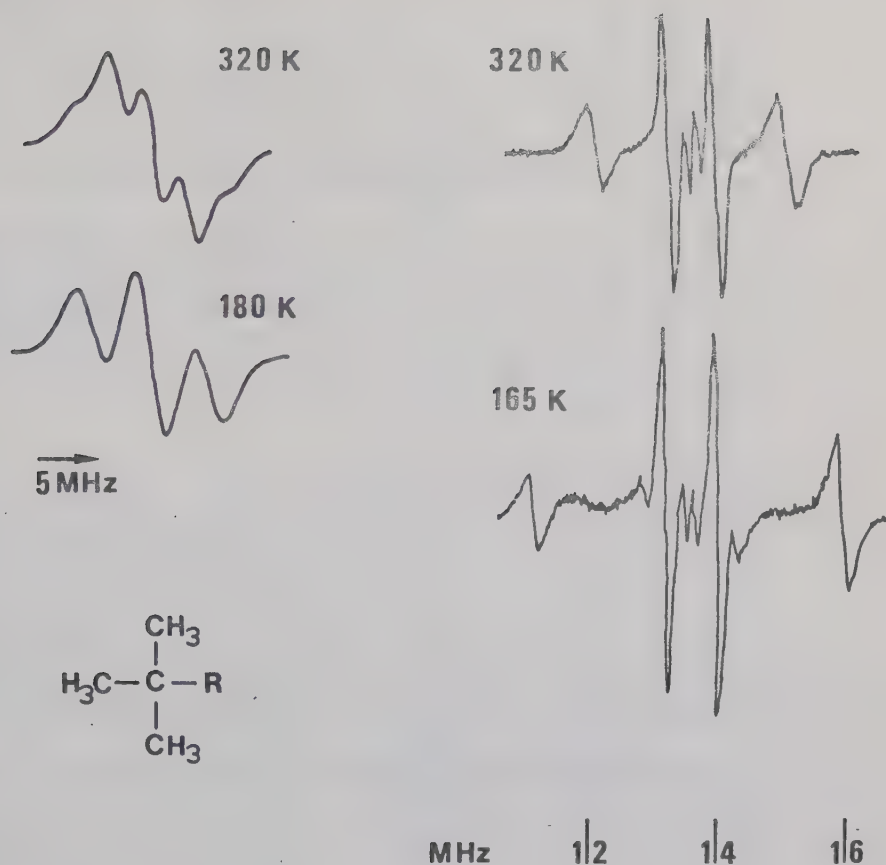


Abbildung 16 : ESR- und ENDOR-Spektren der Galvinoxyle 2 - 6 bei verschiedenen Temperaturen

Die ESR-Spektren und die "Tieftemperatur"-ENDOR-Spektren wurden in Toluol, die "Hochtemperatur"-ENDOR-Spektren in Mineralöl aufgenommen (Ausnahme: Adamantylgalvinoxyl in o-Terphenyl).

den Radikalen möglichst gleicher Natur sein sollten. Für den Bereich 160 - 200 K hat sich Toluol bewährt und von 250 - 350 K können verschiedene Mineralöle eingesetzt werden ^{*)}. In einem Fall wurde ortho-Terphenyl als Lösungsmittel verwendet, um das Adamantylgalvinoxyl (5) bei Temperaturen über 350 K zu spektroskopieren. Allerdings reicht die Stabilität bei diesen Bedingungen nicht aus, um für die Dauer der Messung (ca. 30 min) eine konstante Radikalkonzentration aufrechtzuerhalten.

Um einen möglichen Lösungsmiteleinfluß zu beobachten, wurde das COPPIN-GER-Radikal (1) in Toluol und zwei Mineralölen unterschiedlicher Viskosität bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Kopplungskonstanten sind mehrfach mit der ESR bestimmt worden ⁶³⁻⁶⁶), und 1964 gelang HYDE und MAKI damit das erste ENDOR-in-Lösung - Experiment an einem organischen Radikal ⁶⁵).

Mit dem hier zur Verfügung stehenden Gerät konnte die Kopplung des Methinprotons (16.1 MHz ⁶³) nicht beobachtet werden, da die Linien mit 5.6 und 21.5 MHz außerhalb des zugänglichen Frequenzbereichs liegen. Daher wurden die kleineren m-Protonen-Kopplungen des Galvinoxyls (siehe Tab.1) beobachtet und die gemessene Änderung von 150 - 180 kHz pro 180 K stimmt mit den Ergebnissen von ALLENDOERFER und MAKI ²⁸) überein. Da für die Verbindungen 2 und 3 das gleiche Verhalten gefunden wurde, kann angenommen werden, daß keine speziellen Lösungsmittelleffekte auftreten.

Die Unterschiede der "Hoch"- und "Tiefemperatur"-Spektren der Verbindungen 4 - 6 müssen dann auf besondere Moleküleigenschaften zurückzuführen sein. Im Bereich von 250 - 300 K konnten für das Adamantylgalvinoxyl (5) keine Spektren mit einem Signal/Rausch-Verhältnis $S/N > 1$ aufgenommen werden. Auch bei 350 K sind die Außenlinien noch deutlich verbreitert, aber höhere Temperaturen ließ die Radikalstabilität nicht zu.

Das Pivalingalvinoxyl (6) erwies sich als das empfindlichste und instabilste Radikal der hier untersuchten Reihe (1 - 6). Bei 160 K in Toluol fallen offensichtlich zwei Linienpaare zusammen, während sie bei 170 K als Satelliten erkennbar sind. Bei höheren Temperaturen ($T > 270$ K) sind die Außenlinien immer noch deutlich breiter verglichen mit den Linien der kleinen Kopplungen. Der Temperaturgang ließ sich nicht über 320 K hinaus verfolgen.

^{*)} Die Mineralöle wurden freundlicherweise von der SHELL AG, Hamburg zur Verfügung gestellt.

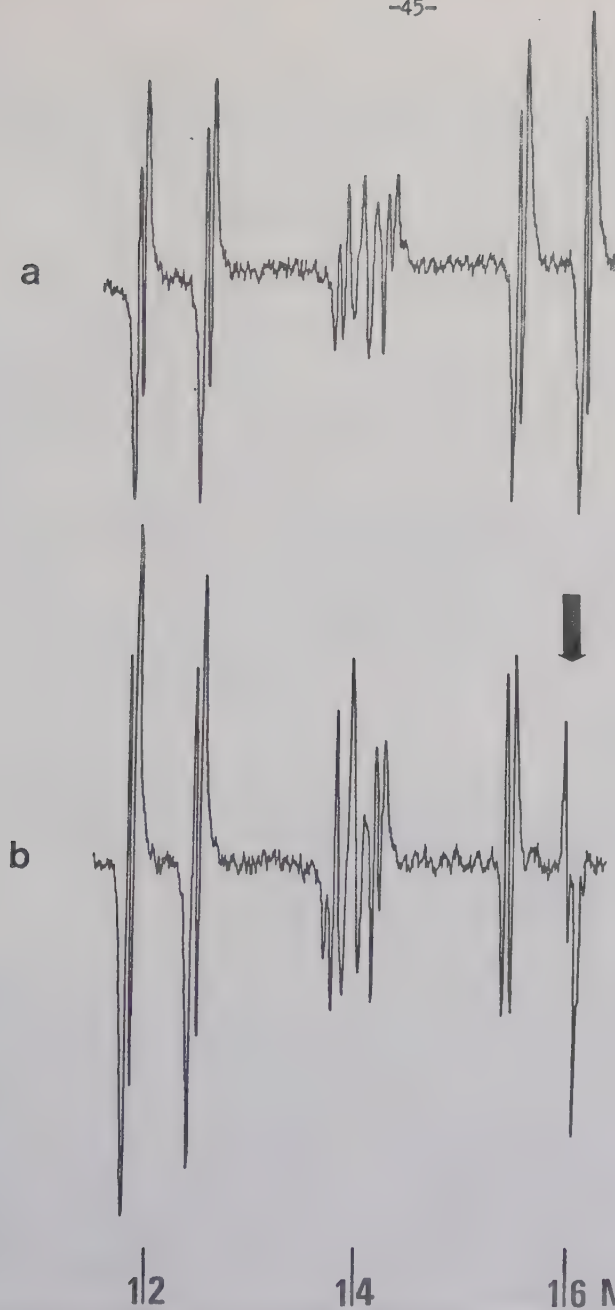


Abbildung 17 : ENDOR- (a) und General-TRIPLE-Spektrum (b) von
o-Phenylphenylgalvinoxyl (4). Pumpfrequenz: 16.01 MHz.

Während für die Galvinoxyle 1 - 5 die Reversibilität der Temperaturabhängigkeit bestätigt werden konnte, geht das Pivalingalvinoxyl (6) offenbar leichter Sekundärreaktionen ein. Außerdem erhält man durch UV-Bestrahlung (helles Sonnenlicht) radikalische Folgeprodukte, deren ENDOR-Spektren hier nicht weiter untersucht wurden.

Das ortho-Phenylphenylgalvinoxyl (4) ist bei 320 K über mehrere Stunden stabil; es trat also kein merklicher Intensitätsverlust ein. Außerdem ließen sich die Messungen sowohl in Toluol als auch in Mineralöl über einen größeren Temperaturbereich durchführen als bei 5 und 6. Im Spektrum bei 160 K (siehe Abb.17) sind die beiden äußeren Linien noch einmal in Dubletts aufgespalten. In der Nähe der freien Protonenfrequenz sind ebenfalls mehr Linien aufgelöst verglichen mit Spektrum Abb. 16. Die relativen Vorzeichen sind aus dem "General"-TRIPLE-Resonanz-Spektrum bestimmt worden (siehe Tabelle 1 und Abb. 17). Die Linienbreite beträgt ~40 kHz. Unter diesen hochauflösenden Bedingungen (optimale Temperatur 160 K, Hub der Frequenzmodulation des eingestrahlten Feldes (± 10 kHz!)) waren Messungen über einen größeren Temperaturbereich nicht möglich, weil bei größeren Modulationshuben nicht mehr alle Linien aufgelöst wurden.

5.3. Diskussion der Meßergebnisse

5.3.1. Zuordnung der Kopplungskonstanten

Ausgangspunkt für alle weiteren Schlußfolgerungen zur Struktur von Radikalen ist die eindeutige Zuordnung der ermittelten Kopplungskonstanten. Für die meta-Protonen des Galvinoxylsystems ist die Zuordnung durch Vergleich mit COPPINGERS Radikal sowie das Intensitätsverhältnis der ESR-Linien gesichert. Die kleinen HFS-Konstanten der tert.-Butyl- und Substituentenprotonen können aus den ENDOR-Spektren ermittelt werden. Da jedoch in den meisten Fällen nicht alle theoretisch zu erwartenden Linien aufgelöst werden, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Die Korrekturformel für die Korrelation von Intensität der ENDOR-Linien und der Anzahl der Protonen, die für kleine Kopplungen von ALLENDOERFER angegeben wird ²⁸⁾, kann nicht angewendet werden, da sich das Relaxationsverhalten von Ring- und tert.-Butylprotonen durch unterschiedliche Anteile der Anisotropie zur HFS-Wechselwirkung nicht vergleichen läßt.

Radikal	Position	Galvinoxylrest		^a H Substituent
	T (K)	^a H meta	^a H tert.-But	
<u>1</u>	290	3.92	0.19	16.1 ⁺
	180	3.74	0.16	
<u>2</u>	290	3.80	0.18	
	180	3.61	0.17	0.58
<u>3</u>	300	3.81	0.29 ⁺⁺	
	165	3.67	0.15	0.38
<u>4</u> ⁺⁺⁺	320	3.72	0.23 ⁺⁺	
	180	+4.25/+3.01 +4.15/+2.87	0.17	- 0.53 - 0.38
<u>5</u>	350	3.0	0.32	
	165	4.79/ 1.42		0.35
<u>6</u>	320	2.96	0.16	0.72
	165	4.77/ 1.39	0.16	0.82

Tabelle 1: Kopplungskonstanten der Galvinoxyle 1 - 6 in MHz⁺ Wert ist Ref. 63) entnommen⁺⁺ Werte entsprechen wahrscheinlich mehreren unaufgelösten Kopplungen⁺⁺⁺ Zuordnung der Vorzeichen siehe Text

Manchmal kann man diese Eigenschaften zur Diskriminierung der Protonenklassen verwenden. Die Protonenlinien mit dem größeren anisotropen Anteil der HFS werden beim Abkühlen eher verbreitert als die mit kleinerer Anisotropie, denn mit zunehmender Viskosität wird die Ausmittlung durch die BROWN'sche Molekularbewegung ineffektiver. Auf diese Weise gelang in methylsubstituierten Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikalen die Zuordnung der Methylprotonen, deren ENDOR-Linien aufgrund der geringen anisotropen HFS-Wechselwirkung noch bei tiefen Temperaturen schmal bleiben ⁶⁷⁾. Bei den Galvinoxylen konnten derartige Effekte für die tert. Butylprotonen nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Da eine Simulation der ESR-Spektren wegen der unaufgelösten HFS nicht eindeutig ist, bleibt für die Zuordnung der kleinen Kopplungen der Ver-

gleich mit analogen Radikalen. Die kleinste Kopplung, die in allen ENDOR-Spektren bei tiefer Temperatur mit 0.16 MHz auftritt, entspricht in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten den tert.-Butylprotonen ⁶⁸⁻⁷⁰).

Für das ortho-Phenylphenylgalvinoxyl wurden die relativen Vorzeichen bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die Referenzlinie einer positiven meta-Protonenkopplung entspricht ⁶³), gibt es neben der positiven tert.-Butylprotonenkopplung mindestens noch zwei kleine negative Werte, deren Zuordnung unsicher ist. Am zentralen C-Atom ist eine große negative Spindichte lokalisiert, so daß nicht von vornherein geklärt ist, in welchem Ausmaß Spinpolarisation und Hyperkonjugation für die Vorzeichen der Spindichten in den Substituenten bestimmend sind.

Interessant ist ein Vergleich der meta-Protonenkopplungen in den Radikalen 4 bis 6. Die Unterschiede bei tiefen Temperaturen betragen 1.25 MHz (4), 3.1 MHz (5) und 3.08 MHz (6). Das arithmetische Mittel der jeweiligen HFS-Konstanten stimmt mit den bei hohen Temperaturen gemessenen Werten überein, wenn eine Temperaturkorrektur von ca. 150 kHz berücksichtigt wird.

Die gute Übereinstimmung der Werte für Pivalin- (6) und Adamantylgalvinoxyl (5) läßt sich zwanglos mit der Ähnlichkeit der Substituenten erklären. Die tert.-Butylgruppe kann als "Fragment" des Adamantyls aufgefaßt werden, so daß die Raumerfüllung und damit die sterische Hinderung bei der Substituenten praktisch gleich ist.

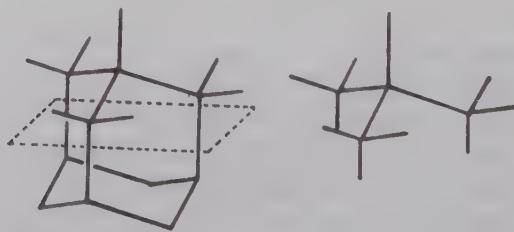


Abbildung 18 : Ausschnitt von Adamantyl- und Pivalingalvinoxyl

5.3.2. Exemplarische Auswertung der Kinetik für das o-Phenylphenyl-galvinoxyl

Die Übergangsraten k für die Umwandlung der Konformationen entsprechen den reziproken Lebensdauern. Mit den Gleichungen 47 bzw. 48 ist die Bestimmung von k bei verschiedenen Temperaturen aus der zusätzlichen Linienbreite möglich. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante gilt die Beziehung von ARRHENIUS,

$$k = k_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (47)$$

so daß die Aktivierungsenergie ermittelt werden kann. Die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ sind über eine Auswertung der EYRING-Gleichung aus der Theorie des Übergangszustandes zugänglich.

$$k = \kappa \frac{k_{\text{Bol}} T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (48)$$

κ = Transmissionskoeffizient

k_{Bol} = BOLTZMANN-Konstante

Da bei tiefen Temperaturen (160 K) alle vier Protonen des Galvinoxylsystems inäquivalent sind, liegt offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen vier verschiedenen Konformationen vor, d.h. es werden vier Kopplungskonstanten durch einen dynamischen Prozess beeinflusst (4-jump).

Die kleinen Aufspaltungen (~ 100 kHz) werden mit zunehmender Temperatur eher ausgemittelt als die Differenz von 1.2 MHz. Bei Messungen über einen größeren Temperaturbereich war daher nur das Verhalten zweier Kopplungskonstanten zu beobachten. Die Spektren in Abb. 19 sind mit einem Modulationshub von ± 35 kHz aufgenommen worden, so daß die Struktur auch bei tiefen Temperaturen durch Modulationsverbreiterung nicht zu sehen ist. Da die Linien mit steigender Temperatur schnell breiter werden und ineinanderlaufen, ist eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten in diesem Übergangsbereich ohne Simulation der Linienform nicht möglich (siehe auch Abb. 20). Unterhalb der Koaleszenzpunkte wurden daher keine Übergangsraten ermittelt.

Für den Bereich oberhalb des Koaleszenzpunktes soll vereinfachend angenommen werden, daß der 4-jump-Prozess sich durch zwei 2-jump-Prozesse beschreiben läßt. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, daß die Sprünge, die nur zu einer kleinen Änderung der Kopplungskonstanten

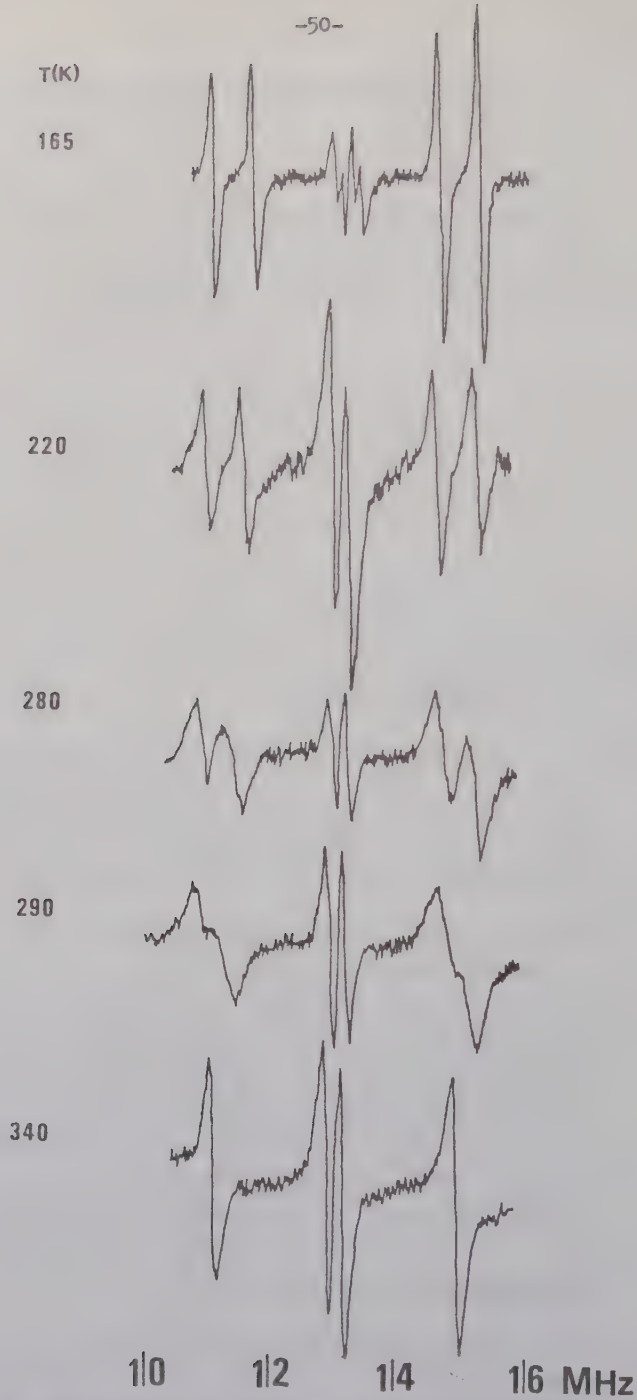


Abbildung 19 : ENDOR-Spektren von o-Phenylphenylgalvinoxyl bei verschiedenen Temperaturen

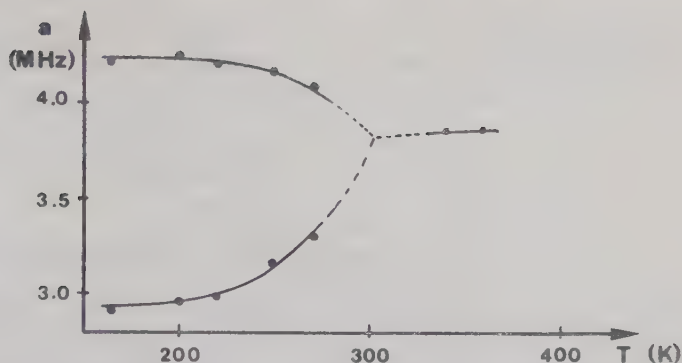


Abbildung 20 : Temperaturabhängigkeit der m-Protonerkopplung des o-Phenylphenylgalvinoxyls

führen, kleine Beiträge zur Linienbreite ergeben. Um die angeführten Zusammenhänge für einen 4-jump bzw. zwei 2-jump-Prozesse zu modifizieren, müssen die doppelten Übergangsraten eingesetzt werden

$$1/k_{(2\text{-jump})} = 1/2k_{(4\text{-jump})} \quad (49)$$

Bei höheren Temperaturen (fast-jump-Bereich) werden alle ENDOR-Linien in den Spektren der Radikale 4 - 6 durch die innermolekulare Bewegung beeinflusst, denn auch der jeweilige Substituent wird mit steigender Temperatur zu Rotationen angeregt. Es fehlt daher eine ungestörte Referenzlinie, um durch direkten Vergleich die zusätzliche Linienverbreiterung zu messen. In diesem Fall liefern jedoch die Spektren im slow-jump-Bereich Werte, für die ungestörte Linienbreite. Dabei wird vorausgesetzt, daß diese Größe nicht temperaturabhängig ist. Für das o-Phenylphenylgalvinoxyl wird der Wert von 40 kHz zugrunde gelegt.

Von den möglichen zusätzlichen Linienverbreiterungen muß vor allen Dingen der Einfluß des sättigend eingestrahlten RF-Feldes eliminiert werden. In dem Diagramm der Abb. 21 ist die Extrapolation der Linienbreiten auf den Wert der verschwindenden NMR-Leistung ($P_{\text{NMR}} \rightarrow 0$) für verschiedene Temperaturen durchgeführt worden.

Dabei wird folgender Zusammenhang verwendet ²⁵⁾,

$$(\Delta\nu)_{\text{exp}}^2 = (\Delta\nu)_{\text{RF}=0}^2 + T_{1n} T_{2n} \gamma_n^2 B_{\text{NMR}}^2 (\Delta\nu)_{\text{RF}=0}^2 \quad (50)$$

$(\Delta\nu)_{\text{exp}}$ = gemessene Linienbreite

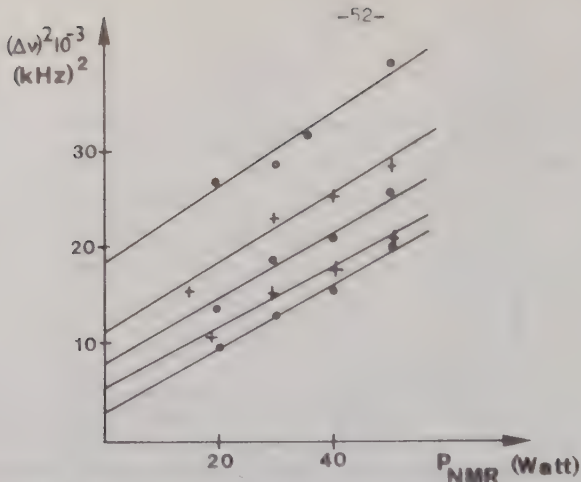


Abbildung 21 : Extrapolation der gemessenen Linienbreiten auf $P_{\text{NMR}} \rightarrow 0$

Alle anderen apparativen Größen wurden so gewählt, daß eine möglichst geringe Störung der Linien auftritt. Mit den extrapolierten Werten werden die Übergangsraten ermittelt, um in einem Diagramm ($\ln k - 1/RT$) die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor k_0 zu bestimmen.

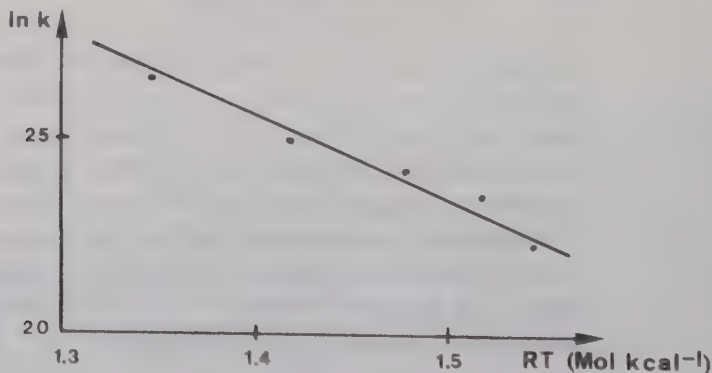
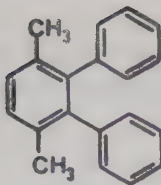


Abbildung 22 : $\ln k - 1/RT$ - Diagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS

Die Aktivierungsenergie beträgt danach (11.0 ± 0.55) kcal/Mol und der Frequenzfaktor k_0 liegt mit $k_0 = 2.5 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ etwa in dem erwarteten Bereich (typische Werte: $k_0 = 10^{11} - 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ 49,56). Obwohl die Werte auf 5 % reproduzierbar sind, ist aufgrund der Annahmen über die Natur des Sprungprozesses und die natürliche Linienbreite eine größere Unsicherheit anzusetzen. Für Moleküle mit ähnlicher sterischer Behinde-



ung sind Aktivierungsenergien annähernd gleicher Größe gefunden worden. So beträgt der Wert für ortho-Dimethylterphenyl 9.7 kcal/Mol ⁵⁶⁾.

5.3.3. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

Prinzipiell ist mit magnetischen Resonanzmethoden keine detaillierte Aussage über die Natur eines dynamischen Prozesses möglich, solange die eigentliche Sprungzeit klein gegen die Lebensdauer der einzelnen Konformationen ist. Aus Molekülmodellbetrachtungen ergibt sich für alle Galvinoxyle (2 - 6), daß die sterische Behinderung der drei Substituenten am zentralen C-Atom so groß ist, daß niemals zwei aromatische Systeme in einer Ebene liegen. Es ist allenfalls eine propellerartige Anordnung möglich, wie sie bei den Triphenylmethylderivaten beobachtet wurde. Die Kopplungskonstante im Phenylring stimmt mit 3.21 MHz für meta-Protonen in etwa mit den hier gemessenen Werten für die Galvinoxyle überein. ³²⁾

Die geringe Spindichte in den Substituenten - auch wenn es sich um konjugationsfähige Systeme wie Phenyl oder Diphenyl handelt - deutet darauf hin, daß diese Molekülteile annähernd senkrecht zu den Aroxytringen stehen, so daß eine Delokalisation von ungepaarter Spindichte erschwert ist. Die Natur der Substituenten bestimmt darüber hinaus, wie sich die Aroxytringe anordnen. Diphenyl bewirkt eine Inäquivalenz aller vier meta-Protonen des Galvinoxylsystems, während im Phenylgalvinoxyl drei, ⁴⁾ im COPPINGER-Radikal und im 2,6-Dimethylphenylgalvinoxyl je zwei inäquivalente meta-Protonen beobachtet werden. - Vom Pivalin- und Adamantylgalvinoxyl konnten bisher noch keine hochauflösenden Spektren aufgenommen werden. - Mit voluminösen Substituenten wie Adamantyl, tert.-Butyl und Diphenyl werden Konformationen gebildet, die sich stark in der magnetischen Umgebung für die meta-Protonen unterscheiden, und da Diphenyl die niedrigste Symmetrie hat, ist die Inäquivalenz aller vier meta-Protonen plausibel. Die Tatsache, daß die Differenz der Kopplungskonstanten im Diphenylgalvinoxyl deutlich kleiner ist, läßt sich möglicherweise auf die geringere Raumerfüllung des Benzolringes - verglichen mit Adamantyl und tert.-Butyl - zurückführen.

Daß die sterischen Verhältnisse in den Radikalen für das Temperaturverhalten bestimmend sind, wird durch die Spektren des Diphenylbisgalvin-

⁴⁾ Persönliche Mitteilung. B. Kirste

oxylmonoradikals bestätigt (Abb.23). Da hier keine Kopplungskonstante temperaturabhängig ist, verhindern die beiden Galvinoxylsysteme offensichtlich Sprungprozesse, die mit ENDOR nachgewiesen werden könnten.

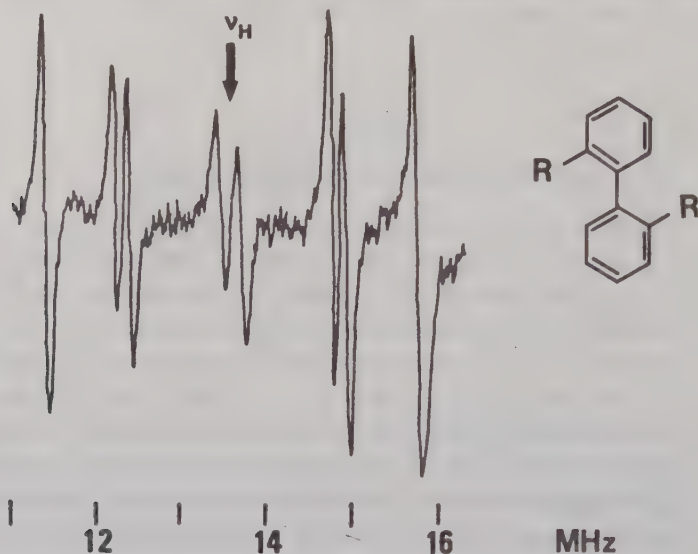


Abbildung 23 : ENDOR-Spektrum vom Monoradikal des 2,2'-Biphenylbisgalvinoxyls

Für die Konformationsumwandlungen der Radikale 4 bis 6 sind mehrere Mechanismen möglich. Von vornherein auszuschließen sind Prozesse, die die Hybridisierung am zentralen C-Atom verändern, denn für die ^{13}C -Kopplung des ^{13}C -o-Phenylphenylgalvinoxyls (siehe S. 20) wurde keine Temperaturabhängigkeit festgestellt ⁸⁾. Damit sind z.B. Inversionsschwingungen des zentralen C-Atoms zwischen mehr oder weniger pyramidalen Konformationen unwahrscheinlich.

Relativ einfach lassen sich die Ergebnisse deuten, wenn eine gehinderte Rotation der Aroxyllringe angenommen wird. Die Energiebarriere ist dann einerseits von der sterischen Behinderung der Substituenten und andererseits durch den partiellen Doppelbindungscharakter zum zentralen C-Atom bestimmt. Dabei stehen vier Konformationen miteinander im Gleichgewicht, wovon je zwei sich in ihrer räumlichen Anordnung nur wenig unterscheiden. Bei kleinen Substituenten oder wenn eine hochsymmetrische Anordnung des Substituenten relativ zu den Aroxyllringen möglich ist, geht der 4-jump-Prozess in einen oder zwei 2-jump-Prozesse über.

Formal ist das Prinzip eines 4-jump-Prozesses für die Aroxyringe in der Abbildung 24 angedeutet, indem der Austausch der m-Positionen demonstriert wird. Wie weit korrelierte (Diagonalen) und unkorrelierte (Horizontalen, Vertikalen) Sprünge an den Umwandlungen beteiligt sind, kann hier nicht entschieden werden.

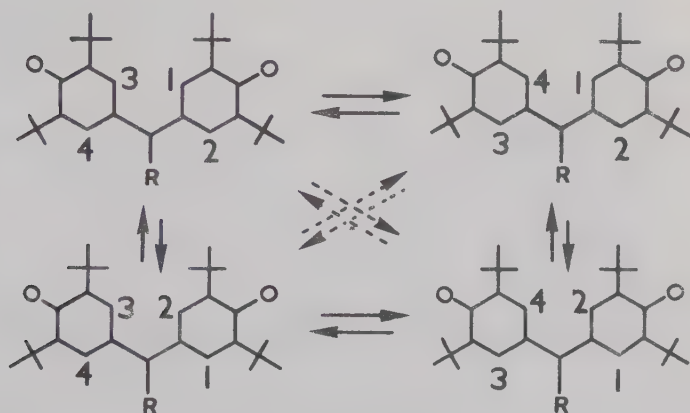


Abbildung 24 : Schema des 4-jump-Prozesses der Aroxyringe des Galvinoxylrestes

Temperaturabhängige Kopplungen treten jedoch auch bei intramolekularem Elektronentransfer auf, so daß die endgültige Beantwortung der Frage nach der Natur des dynamischen Prozesses solange zurückgestellt werden muß, bis weitere Daten, die eventuell auch mit Hilfe anderer experimenteller Methoden gewonnen werden, vorliegen.

6. Periphenylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe

6.1. Phenylhyperkonjugation

Einfache π -MO-Modelle sind geeignet, eine Reihe von Eigenschaften planarer Kohlenwasserstoffe befriedigend zu beschreiben. Mit Hilfe der McCONNEL-Beziehung (siehe Gl.37, S.32) lassen sich die experimentellen ESR-Spektren der entsprechenden Radikale sehr gut mit den Spindichteverteilungen vergleichen, die nach dem Verfahren von HÜCKEL bzw. McLACHLAN berechnet werden ¹⁾.

In den Spektren der planaren Radikale wie Anthracen, Pyren, Phenanthren u. ä. wird eine systematische g -Faktor-Verschiebung (Δg) verglichen mit dem g -Faktor des freien Elektrons (g_e) beobachtet. ⁷¹⁾ Obwohl für diese Moleküle erwartet wird, daß wegen der festen Orientierung der p_z -Orbitale mit dem ungepaarten Elektron zu den Molekülachsen kein Bahnmagnetismus auftritt (orbital quenching), zeigen die Messungen von Δg , daß die Bahnmomente nicht vollständig unterdrückt werden ⁷²⁾. STONE hat einen linearen Zusammenhang von Δg und dem HÜCKEL-Energiekoeffizienten (x_o) des halbbesetzten Orbitals postuliert ⁷³⁾.

$$\Delta g = a + x_o \cdot b \quad (51)$$

Umfangreichere Untersuchungen an Radikalen phenylsubstituierter Kohlenwasserstoffe wie 3,5,8,10-Tetraphenylpyren (TPP), 9,10-Diphenylanthracen (DPA), 9-Phenylanthracen (PA), 5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthacen (RUBren) u. ä. haben dagegen signifikante negative Abweichungen von der STONE-Geraden (Gl.51) ergeben ²⁾. In diesen Verbindungen sind die Phenylringe durch die sterische Behinderung der peri-ständigen H-Atome gegen die Ebene des Grundkörpers verdreht. Da die Verdrillung zweier π -Systeme gegeneinander die Konjugationswirkung verringert, wird das effektive Resonanzintegral und damit auch der Orbitalenergiekoeffizient (x_o) verändert. Diese Winkelabhängigkeit reicht jedoch nicht aus, um die gemessene Abweichung $\delta(\Delta g)$ zu erklären. Zur Deutung wird vielmehr eine hyperkonjugative Wechselwirkung der σ -Orbitale des tordierten Phenylringes mit den π -Orbitalen des Grundkörpers angenommen. Diese Annahme erscheint gerechtfertigt, da mit Photoelektronenspektren nachgewiesen wurde, daß der Energieabstand von π - und σ -Orbitalen nicht so groß ist, wie in einfachen MO-Modellen vorausgesetzt wird ⁷⁴⁾.

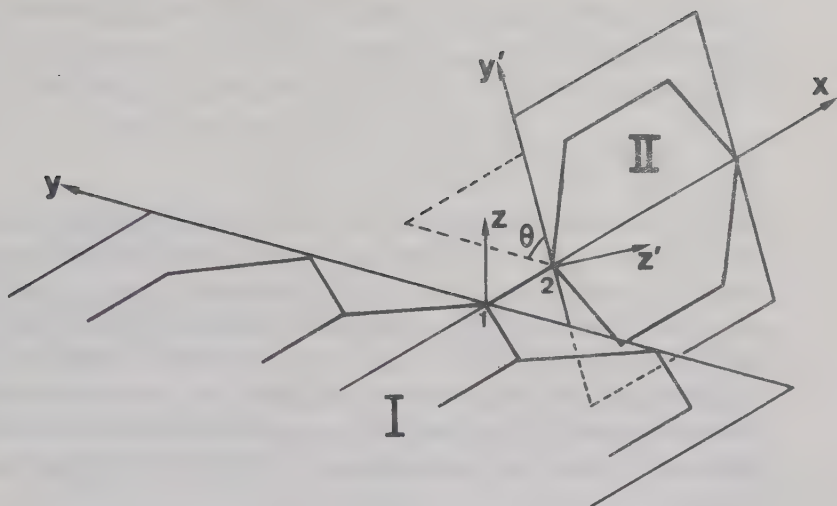


Abbildung 25 : Geometrie eines phenylsubstituierten Aromaten

In Analogie zum Methylhyperkonjugationsmodell werden durch geeignete Linearkombinationen aus den Orbitalen des π -Systems des Phenylsubstituenten (II) - ($C(2p_x^{II}, 2p_y^{II}, 2s^{II}), H(1s^{II})$) - Pseudo- p_z -Orbitale konstruiert, deren Symmetrie eine Überlappung mit dem $C(2p_z^I)$ -Orbital an der Verknüpfungsstelle (1,2) ermöglicht. Diese Wechselwirkung (= Hyperkonjugation) macht sich in einer Änderung sowohl der Orbitalenergie (d.h. ϵ_0) als auch der Spindichtevertelung bemerkbar.

Durch All-Valence-Molekülrechnungen wie EHT (Extended-HÜCKEL-Theory ⁴¹⁾) konnten Richtung und Größenordnung der beobachteten Abweichungen der g-Faktorverschiebung von der STONE-Geraden ($\delta(\Delta g)$) bestätigt werden ⁷⁵⁾.

Bemerkenswert ist, daß nach diesem Modell für die m-Protonen-Kopplungskonstanten des Phenylringes ein ungewöhnlich großer Wert vorausgesagt wird.

Anschaulich läßt sich dieser Zusammenhang folgendermaßen verstehen: Über die Verknüpfungsstelle (1,2) der beiden π -Systeme (I,II) erfolgt in Abhängigkeit von dem Winkel θ eine Delokalisation von positiver Spindichte an die Kohlenstoffzentren des Phenylringes. Dabei werden für ortho- und para-Kohlenstoffatome große Werte erwartet, während in meta-Position nach McLACHLAN kleine negative Spindichten berechnet werden.

Durch die Polarisierung des σ -Elektronenpaares der C-H-Bindungen werden am Kernort der Protonen Spindichten mit jeweils entgegengesetzten Vorzeichen verglichen mit ρ_{pz}^{π} induziert. Für die Kopplungskonstanten der Phenylringprotonen sollte daher die konventionelle Reihenfolge gelten.

$$| -a_{para}^H | \gg | -a_{ortho}^H | \gg | a_{meta}^H |$$

Wenn bei zunehmender Verdrehung die π - σ -Wechselwirkung begünstigt wird, erfolgt eine direkte Delokalisation von positiver Spindichte aus dem π -System des Grundkörpers direkt in das σ -System des Phenylringes. Dadurch werden die durch Polarisierung entstandenen negativen Spindichten am Ort der ortho- und para-Protonen annähernd kompensiert, während die kleine positive Spindichte am meta-Proton verstärkt wird. Bei entsprechender räumlicher Anordnung des Phenylringes kann dann die meta-Kopplungskonstante wie im Fall des Rubrens den größten Wert in der Reihenfolge annehmen:

$$| a_{meta}^H | > | -a_{para}^H | = | -a_{ortho}^H |$$

Einen Hinweis auf eine derartige Erweiterung der Wechselwirkungen des π -Systems erhält man auch durch die UV-Spektren. In Polyphenylaromaten, deren Phenylsubstituenten benachbart sind und dadurch nahezu senkrecht zur Ebene des Grundkörpers stehen, wird eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorption gemessen, verglichen mit Spektren von Aromaten, deren Phenylsubstituenten nicht so stark aus der Ebene herausgedreht werden (76,77).

Der Einfluß, der durch Hyperkonjugation auf die Spindichteverteilung in den Phenylsubstituenten zu erwarten ist, läßt sich meist nicht mit den ESR-Spektren ermitteln, denn die entsprechenden Kopplungskonstanten sind klein (~ 1 MHz) und unterscheiden sich nur wenig, so daß eine Simulation der linienreichen und oft nur teilweise aufgelösten ESR-Spektren nicht eindeutig ist. Ähnlich wie die Untersuchung des Rubrens soll daher mit gezielt deuterierten Verbindungen und der ENDOR-Spektroskopie eine Analyse der HFS an verdrehten Kohlenwasserstoffradikalen des Diphenylanthracens (DPA) und 9-Phenylanthracens (PA) vorgenommen werden.

6.2. ESR und ENDOR an deuterierten Verbindungen

Protonen und Deuteronen unterscheiden sich in ihren magnetischen Eigenschaften, so daß bei einer H/D-Substitution charakteristische Änderungen im ESR- und ENDOR-Spektrum auftreten.

	^1H	$^2\text{H} = \text{D}$
natürliche Häufigkeit (%)	99.98	0.02
Kernspin I_n	0.5	1.0
Kern-g-Faktor g_n	5.5854	0.8574
Resonanzfrequenz (MHz) bei $B_0 = 10$ kGauss	42.577	6.536
relative Empfindlichkeit bei konstant. B_0	1.000	0.009
Quadrupolmoment ($e \cdot 10^{-24}$ cm ²)	—	0.003

Tabelle 2 : Eigenschaften von Protonen und Deuteronen ⁷⁸⁾

ESR-Spektren. Wird eine Position hoher Spindichte selektiv deuteriert, so wächst grundsätzlich die Linienzahl, da durch den Kernspin $I_D = 1.0$ drei Einstellmöglichkeiten für das magnetische Moment im Magnetfeld bestehen, während für das Moment der Protonen nur die parallele oder antiparallele Ausrichtung möglich ist. Gleichzeitig verringert sich die Gesamtaufspaltung aufgrund des kleineren Kern-g-Faktors, so daß die Linienendichte zunimmt und die Auflösung bei vergleichbarer Linienbreite kleiner wird. Dieser Effekt läßt sich z.B. an den Spektren der Naphthalin- und Naphthalin-1,4,5,8-d₄-Anionen demonstrieren ⁷⁹⁾.

Die Deuterierung von Positionen kleiner Spindichte kann dagegen in einigen Fällen zu einer scheinbaren Auflösungsverbesserung führen, wenn nämlich die Protonenkopplungskonstante in der Größenordnung der Linienbreite liegt.

Ein Isotopeneffekt, der nicht auf den unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften beruht, läßt sich zuweilen in den ESR-Spektren beobachten ⁺⁾ . Das theoretisch zu erwartende Verhältnis der Kopplungskonstanten $a_H / a_D = 6.51$ kann dann bis zu 15 % variieren. Die Ursachen für diese

⁺⁾ Systeme mit entarteten Niveaus bilden eine Ausnahme, siehe S. 86

Abweichungen sind die unterschiedlichen Amplituden und Frequenzen der C-H- bzw. C-D-out-of-plane-Schwingungen, die zu einer Veränderung der direkten Überlappung des H(1s)-Orbitals mit dem π -Orbital des ungepaarten Spins führen⁸⁰⁾.

ENDOR-Spektren. Noch vorteilhafter für die Strukturaufklärung ist die ENDOR-Spektroskopie an Molekülen, in denen jeweils ganze Sätze äquivalenter Protonen möglichst quantitativ durch Deuteronen ersetzt worden sind. Bei den hier verwendeten Magnetfeldern von ca. 3000 Gauss liegt die freie Protonenfrequenz bei 14 MHz, so daß die ENDOR-Linien für Protonenkopplungen etwa in einem Bereich von 5 - 25 MHz registriert werden. Die freie Deuteronenfrequenz ist um das Verhältnis der Kern-g-Faktoren $g_H/g_D = 6.51$ kleiner ($\nu_D = 2.2$ MHz) und da die Kopplungskonstanten in gleicher Weise abnehmen, können Protonen- und Deuteronenspektrum in fast allen Fällen nebeneinander auf der Frequenzachse registriert werden (siehe Abb. 26)

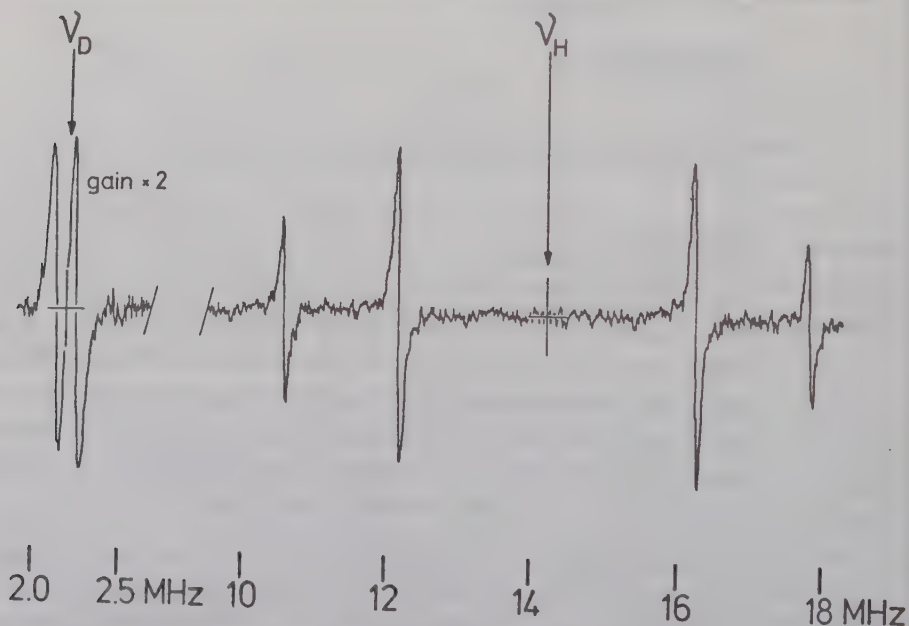


Abbildung 26 : Deuterium- und Protonen-ENDOR-Spektrum des Diphenylanthracen- d_{10} -anions. Die Deuteriumsignale sind gegenüber den Protonensignalen um den Faktor 2 verstärkt.

Auf diese Weise ist durch Vergleich der Spektren verschieden deuterierter Moleküle eine eindeutige Zuordnung möglich, da im Protonen-ENDOR-Spektrum die entsprechenden Linien fehlen. Voraussetzung ist dann natürlich, daß mindestens ein Satz äquivalenter Protonen quantitativ gegen Deuteronen ausgetauscht wurde, was wiederum durch eine entsprechende Synthese einschließlich einer Konstitutionssicherung gewährleistet sein muß.

6.3. Synthesen

6,3.1. Deuterierte 9,10-Diphenyl- und 9-Phenylanthracene ^{+))}

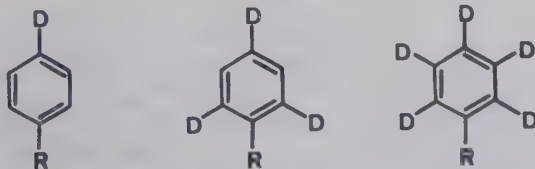
Aus dem vorangegangenen Abschnitt ergeben sich bereits die beiden wesentlichen Forderungen, die an die Synthese deuterierter Moleküle für die ENDOR-Untersuchung zu stellen sind:

- 1.) Alle Protonen gleicher Kopplungskonstante müssen selektiv durch Deuteronen ersetzt werden.
- 2.) Der Isotopengehalt an den einzelnen Positionen sollte möglichst hoch sein, damit die Signale der "Rest"-Protonen nicht mehr nachgewiesen werden.

Das bedeutet für die Planung der Synthese, daß einfache Möglichkeiten, Deuterium in ein Molekül einzuführen, z.B. durch Austauschreaktionen im Autoklaven, von vorn herein ausgeschlossen werden müssen, da sie nicht selektiv sind. Wenn die Ausgangsstoffe die Deuteronen bereits enthalten, muß die weitere Synthese so durchgeführt werden, daß eine intra- und intermolekulare Isotopenaustauschreaktion ebenso wie Isomerisierungen unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vermieden werden. Ein Gemisch unterschiedlich deuterierter Verbindungen ist praktisch nicht mehr zu trennen.

Da bis heute bereits eine große Anzahl von Reaktionen für die spezifische Deuterierung optimiert worden sind, können für viele Probleme geeignete Synthesen zusammengestellt werden ⁸²⁻⁸⁴⁾.

Für die eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten im Phenylring wurden folgende Substitutionsmuster dargestellt:



^{+))} Diese Verbindungen wurden von Dr. U. Mennenga synthetisiert ⁸¹⁾.

Es sind auch andere Kombinationen verschieden deuterierter Phenylringe zur eindeutigen Bestimmung denkbar, jedoch sind die Verbindungen I - III experimentell gut zugänglich.

In Abb. 27 sind die dargestellten und mit ESR/ENDOR untersuchten 9,10-Diphenylanthracene und 9-Phenylanthracene zusammengestellt.

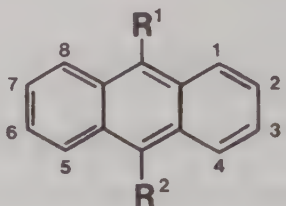
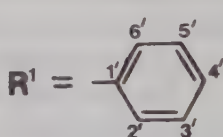
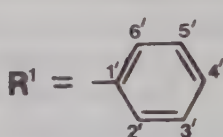
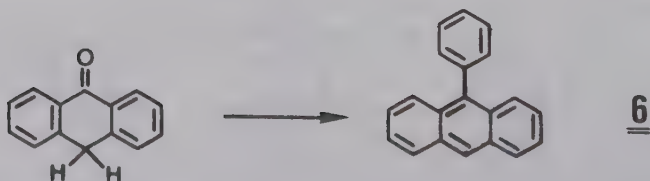
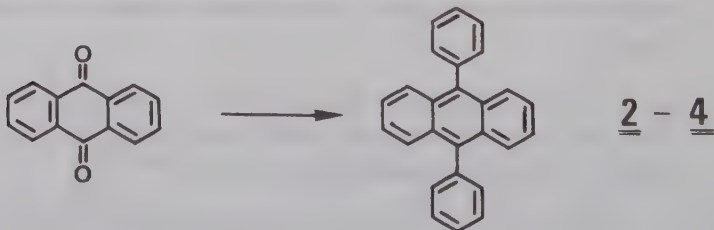
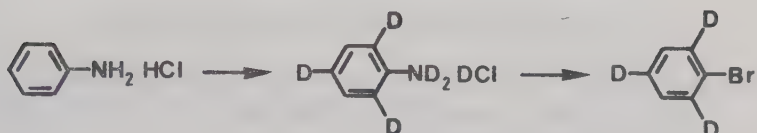
Verbindung	Deuterierte Positionen	
<u>1</u>	-	
<u>2</u>	4'	
<u>3</u>	2', 4', 6'	
<u>4</u>	2', 3', 4', 5', 6'	
<u>5</u>	-	
<u>6</u>	2', 4', 6'	
<u>7</u>	1, 8	$R^2 = R^1$: 9,10-Diphenylanthracen (<u>1</u> - <u>4</u>) $R^2 = H$: 9-Phenylanthracen (<u>5</u> - <u>8</u>)
<u>8</u>	3, 6	

Abbildung 27 : Substanzenschlüssel der 9,10-Diphenylanthracene (DPA) und 9-Phenylanthracene (PA)

Die Verbindungen 2 - 4 und 6 werden durch Umsetzung von entsprechend deuterierten Brombenzolen mit Anthrachinon bzw. Anthron erhalten.

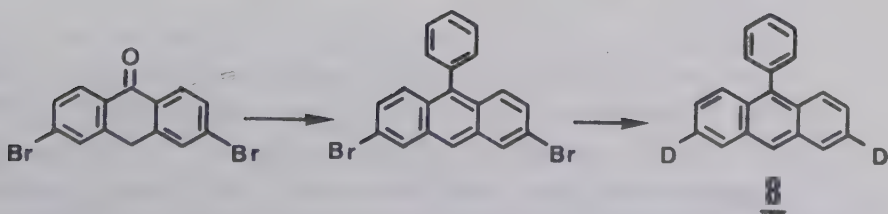
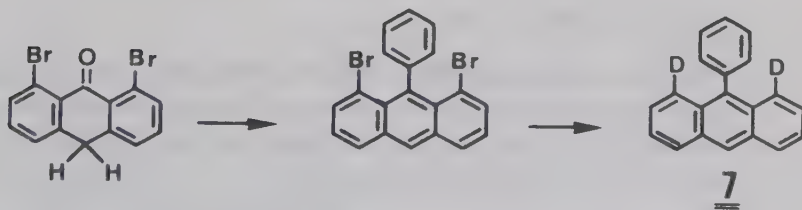


Die dazu erforderlichen teildeutერიerten Brombenzole lassen sich auf folgende Weise synthetisieren:



Das Monodeuterobrombenzol ist durch die molare metallorganische Umsetzung des para-Dibrombenzols und anschließende Hydrolyse mit D_2O zugänglich. Zur selektiven Einführung von Deuteronen in ortho- und para-Positionen ist die Austauschreaktion mit Anilinhydrochlorid und D_2O bei 100°C gut geeignet, da sie durch mehrmaliges Einsetzen von frischem D_2O praktisch quantitativ ablaufen kann, während die meta-Positionen nicht merklich an der Reaktion beteiligt sind ⁸⁵⁾. Die weitere Umsetzung nach SANDMEYER liefert das Brombenzol-2,4,6- d_3 . Das perdeuterierte Brombenzol- d_5 wurde von der Firma MERCK bezogen.

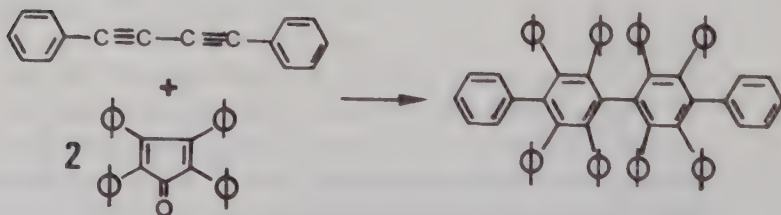
Für die Zuordnung der Grundkörperprotonen im 9-Phenylantracen wurden die Verbindungen 7 und 8 hergestellt (siehe auch Diskussion S. 73).



Die Reduktion von Brom- und Jodverbindungen mit LiAlH_4 ist eine elegante Methode, um die Deuterierung von Kohlenwasserstoffen im letzten Syntheseschritt durchzuführen. Dieses Verfahren läßt sich auch auf andere funktionelle Gruppen übertragen (siehe S. 107).

6.3.2. Deuterierte Octaphenylquaterphenyle (OPQ)

Eine weitere Gruppe stark verdrillter phenylsubstituierter Kohlenwasserstoffe ist mit einer DIELS-ALDER-Reaktion von Tetracyclon und Diphenylbutadiin zugänglich ⁸⁶⁾.

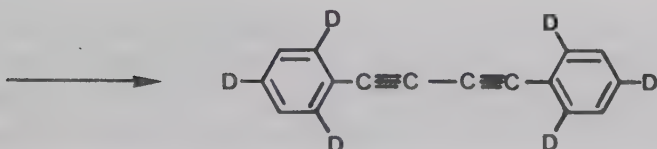
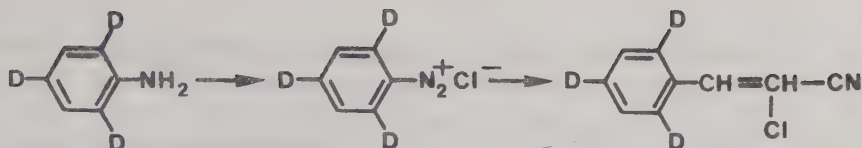


Die Ausgangsverbindungen lassen sich spezifisch deuterieren, so daß eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Protonenkopplungen gewährleistet ist. Isomerisierungen treten bei dieser Reaktion nicht auf, da ein lineares Dienophil eingesetzt wird.

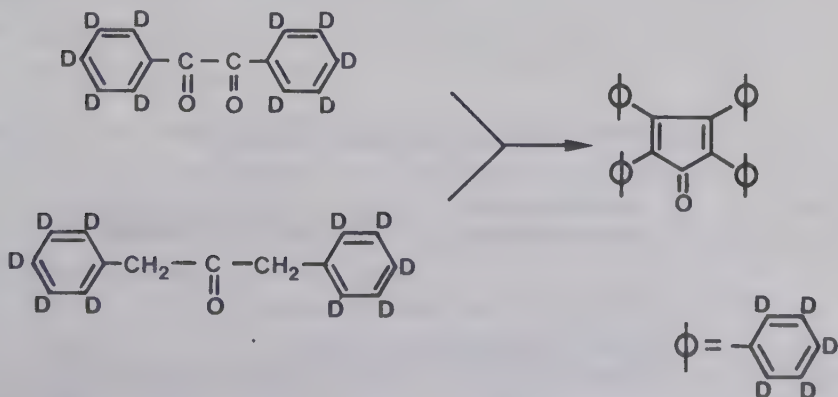
Im folgenden sind die Synthesen für das Diphenylbutadiin-2,2',4,4',6,6'- d_6 und Perdeuterotetracyclon beschrieben, die zum entsprechenden Octaphenylquaterphenyl- d_{46} umgesetzt werden. Bis zum ω -Bromstyrol ist diese Synthese bereits durchgeführt worden ⁵⁾.

Um einen D/H-Austausch zu vermeiden, wurde nach Möglichkeit unter milden Bedingungen und/oder mit D_2O als Lösungsmittel gearbeitet.

Das Anilin-2,4,6- d_3 wird durch Austausch mit D_2O erhalten und in $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ diazotiert. Die Umsetzung des Diazoniumsalzes mit Acrylnitril liefert das α -Chlor- β -phenylpropionitril-2,4,6- d_3 , das in einem Schritt zur Zimtsäure-2,4,6- d_3 hydrolysiert werden kann. Bromierung, HBr -Abspaltung und Decarboxylierung ergeben das ω -Bromstyrol-2,4,6- d_3 , das auf geschmolzenes Kaliumhydroxid getropft wird, wobei das entstehende Phenyl-



acetylen-2,4,6-d₃ sofort abdestilliert. Die oxidative Kupplung des Phenylacetylens erfolgt in verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit Cu-(II) innerhalb weniger Minuten.



Das Perdeutero-tetracyclon läßt sich durch Kondensation von Perdeutero-benzil-d₁₀ mit Dibenzylketon-d₁₀ darstellen ^{87,88}).

Durch den Einsatz teildeuterierter Ausgangsverbindungen lassen sich weitere teildeuterierte Octaphenylquaterphenyle herstellen.

6.4. Bestimmung des Deuterierungsgrades

Um die ENDOR-Spektren zuverlässig auswerten zu können, müssen von der jeweiligen Verbindung eindeutig Positionen und Ausmaß der Deuterierung bekannt sein. Es wurden daher nach Möglichkeit alle Verbindungen und insbesondere die Endprodukte auf Isotopenreinheit untersucht. Zu diesem Zweck können alle analytischen Methoden angewendet werden, die die Eigenschaften der Protonen und Deuteronen eindeutig unterscheiden und eine quantitative Bestimmung zulassen. Die klassische Elementaranalyse konnte nicht eingesetzt werden, da dieses Verfahren auf die Wärmekapazität von H₂O geeicht ist. Es wurden daher die spektroskopischen Methoden NMR, ENDOR, (ESR) und Massenspektrometrie (MS) zur Isotopenanalyse herangezogen.

Die IR-Spektroskopie ist bewußt ausgeklammert worden, obwohl eine Auswertung aufgrund der charakteristischen Änderungen der C-H- und C-D-Schwingungsfrequenzen im Prinzip möglich ist. Eine quantitative Bestimmung ist jedoch schwierig, da umfangreiche Eichkurven aufgenommen werden müssen ⁸⁹).

Für die Angaben des Deuteriumgehalts sind mehrere Definitionen gebräuchlich. Dabei muß man davon ausgehen, daß bei jeder Synthese ein Gemisch verschieden deuterierter Substanzen entsteht und in der Regel alle Angaben auf dieses Gemisch bezogen werden. Die Mischung aus 96 Mol% Toluol-d₃ und 4 Mol% Toluol-d₂ läßt sich z.B. auch durch Atom% und den Deuterierungsgrad charakterisieren ⁹⁰).

$$\text{Atom\%} = \frac{\text{Zahl der D-Atome pro Molekül}}{\text{Zahl der (D+H)-Atome pro Molekül}} \quad (52)$$

$$\text{Deuterierungsgrad (Markierungsgrad)} = \frac{\text{Zahl der tatsächlichen D-Atome}}{\text{Zahl der möglichen D-Atome}} \quad (53)$$

Für das erwähnte Beispiel erhält man dann

$$\frac{3 \cdot 96}{8} + \frac{2 \cdot 4}{8} = 37 \text{ Atom\% Deuterium}$$

und $\frac{3.96}{3} + \frac{2.4}{3} = 98.7\%$ (Deuterierungsgrad),

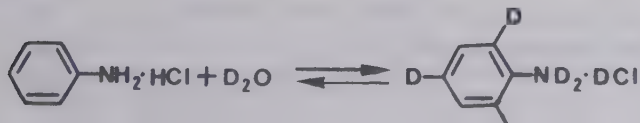
d.h., trotz eines Deuterierungsgrades von nahezu 100 % kann noch eine große Zahl von Molekülen mit geringerem Deuteriumgehalt in der Mischung vorhanden sein.

Massenspektrometrie (MS). Die Massenspektrometrie ist eine der empfindlichsten Methoden zur Bestimmung von Isotopenverteilungen. Allerdings erhält man in den meisten Fällen nur Informationen über das Verhältnis von D und H gemittelt über das gesamte Molekül, da nur die Intensitätsverteilung des Molekülpeaks und seiner Satelliten unter gewissen Bedingungen quantitativ auswertbar sind. Aus diesem Grunde ist es auch unmöglich, Isomere in einem Gemisch zu unterscheiden.

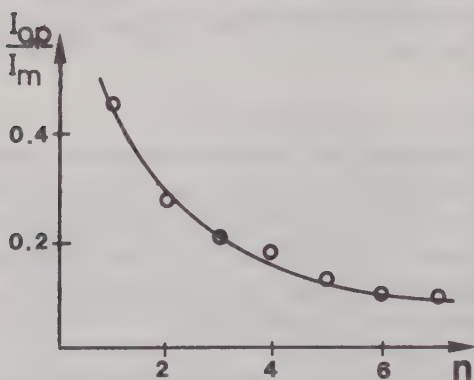
Um eine möglichst unverfälschte Intensitätsverteilung in der Umgebung des Molekülpeaks zu gewährleisten, müssen Fragmentierungen weitgehend unterdrückt werden, d.h., die Überschußenergie der auftretenden Ionen sollte möglichst klein sein. Daher erscheint die Aufnahme der Spektren in der Nähe der Auftrittspotentiale am sinnvollsten. Da jedoch die Ionenausbeute mit abnehmender Elektronenenergie ebenfalls stark abnimmt, was einen Abfall der Empfindlichkeit zur Folge hat, muß die Elektronenenergie für jede Verbindung optimiert werden. Hinzu kommt, daß mit abnehmender Elektronenenergie die Selektivität steigt, so daß sich - zumindest für perdeuterierte Verbindungen - ein Isotopeneffekt nachweisen läßt, der bis zu 10 % betragen kann ⁹⁰⁾.

Für reine aromatische Kohlenwasserstoffe liegen die Verhältnisse insofern günstig, als mit dem (M+1)-Peak (= "natürlicher" ¹³C-Peak) eine Eichung der Intensitäten möglich ist, so daß innerhalb dieser Substanzklasse verlässliche Zahlenangaben gemacht werden können. Für die Reihe der unterschiedlich deuterierten DPA's und PA's ließen sich auf diese Weise Deuterierungsgrade von 95 - 99 % ermitteln ⁸¹⁾.

NMR. Da die Deuteronenresonanz wegen des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses im Protonenspektrum nicht auftaucht und die H-D-Kopplungen im allgemeinen klein sind, kann man in gut aufgelösten Spektren unterschiedlich deuterierter Verbindungen eindeutige Zuordnungen treffen. Für die Austauschreaktion



ließ sich die zunehmende Deuterierung der ortho- und meta-Positionen quantitativ über die Integrale der Protonenresonanz verfolgen (siehe Abb. 28). Auf der Abszisse ist die Häufigkeit der D_2O -Erneuerungen (n)



gegen das Verhältnis der 1H -NMR-Signale von ortho-, para-Protonen ($I_{o,p}$) und meta-Protonen (I_m) aufgetragen. Für jeden Ansatz wurde die Gleichgewichtseinstellung abgewartet (ca. 24 h, $100^\circ C$). Der Graphik ist zu entnehmen, daß nach fünfmaliger Zugabe von D_2O keine Verbesserung des Deuterierungsgrades mehr erreicht wird.

Abbildung 28 : Verlauf des H/D-Austauschs in Anilinhydrochlorid

Da ^{13}C -NMR-Spektren wesentlich besser aufgelöst sind als 1H -NMR-Spektren und die Positionen der Deuteronen oft zugeordnet werden können, wäre die quantitative Auswertung ideal zur Bestimmung von Deuterierungsgraden für jede Molekül-Position. Bisher gelang dies an ^{13}C in natürlicher Häufigkeit nur in Einzelfällen ⁹¹⁾, da die Relaxationszeiten sehr lang sind (etwa einige Sekunden) und bei ca. 40000 Pulsen pro Spektrum der Zeitaufwand zu groß ist, um die Kerne zwischen den Pulsen ungestört relaxieren zu lassen, damit die realen Intensitätsverhältnisse der Signale erhalten werden.

ENDOR. Der Deuterierungsgrad für das Octaphenylquaterphenyl- d_{46} ließ sich mit den bisher diskutierten Methoden nicht ermitteln. Für die Massenspektrometrie liegt das Molekulargewicht zu hoch, um noch zuverlässig messen zu können und das 1H -NMR-Spektrum besteht aus zwei breiten unaufgelösten Signalen.

Dagegen zeigt das ENDOR-Spektrum deutlich, daß eine Umverteilung der Protonen im Molekül stattgefunden hat. Das intensivste Linienpaar entspricht der kleinsten Kopplungskonstanten, aber es sind auch alle anderen Kopplungen – wenn auch mit erheblich geringerer Intensität – zu sehen. Eine quantitative Aussage über das Ausmaß der Wanderung der H-Atome läßt sich über die Intensität der ENDOR-Linien nicht machen (siehe die ENDOR-Spektren S. 77).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die genannten Methoden sich gegenseitig ergänzen und in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Strukturproblems sinnvoll zur Isotopenanalyse eingesetzt werden können.

6.5. ESR- und ENDOR-Spektren ⁺⁾

6.5.1. Diphenylanthracenanionen

Für das DPA sind aus Symmetriegründen maximal fünf verschiedene Kopplungskonstanten zu erwarten. Aus dem Spektrum der nicht deuterierten Verbindung sind vier Kopplungskonstanten direkt zu entnehmen (siehe Abb. 29). Die Grundkörperprotonen lassen sich durch Vergleich mit Anthracen den beiden größten Kopplungskonstanten zuordnen. Im Phenylring fallen offensichtlich von den drei möglichen HFS-Konstanten zwei Werte innerhalb der Linienbreite von 40 kHz zusammen, da auch mit dem "Special"-TRIPLE-Spektrum keine weitere Auflösung erreicht wird. Der Vergleich der drei Spektren in Abb. 29 liefert für die meta-Protonen den kleinsten Wert von 0.65 MHz und für die ortho-Protonen 0.86 MHz. Die Zuordnung der para-Protonen gelingt über die Simulation der ESR-Spektren. In einer früheren Untersuchung ist bereits festgestellt worden, daß das simulierte Spektrum nur dann mit dem Experiment übereinstimmt, wenn ein Satz von sechs äquivalenten Protonen für die kleinste Kopplungskonstante angenommen wird ³⁾. Es gilt also für den Phenylsubstituenten:

$$\left| a_{\text{meta}}^{\text{H}} \right| = \left| a_{\text{para}}^{\text{H}} \right| < \left| a_{\text{ortho}}^{\text{H}} \right|$$

Die relativen Vorzeichen können aus den "General"-TRIPLE-Spektren in Abb. 30 ermittelt werden. Der eingestrahelte (gepumpte) NMR-Übergang entspricht der Kopplungskonstanten von Grundkörperprotonen, die nach NMR-Kontakt-shift-Messungen ein negatives Vorzeichen haben ⁹²⁾. Aus einem Vergleich der Intensitäten der jeweiligen Linienpaare geht hervor, daß die Grundkörper- und Phenylprotonenkopplungen gleiches (negatives) und meta-Protonenkopplungen entgegengesetztes (positives) Vorzeichen haben. Da die Werte für die meta- und para-Protonen gleich sind, und durch die entgegengesetzten Vorzeichen der HFS-Konstanten eine Kompensation der Intensitätsänderungen im "General"-TRIPLE-Spektrum möglich ist, wurde das Spektrum des Radikals 3 aufgenommen.

⁺⁾ Die Spektren wurden im II. Physikalischen Institut, FU-Berlin, in Zusammenarbeit mit R. Biehl und W. Lubitz aufgenommen. Das verwendete Spektrometer wurde bereits beschrieben ⁶⁾.

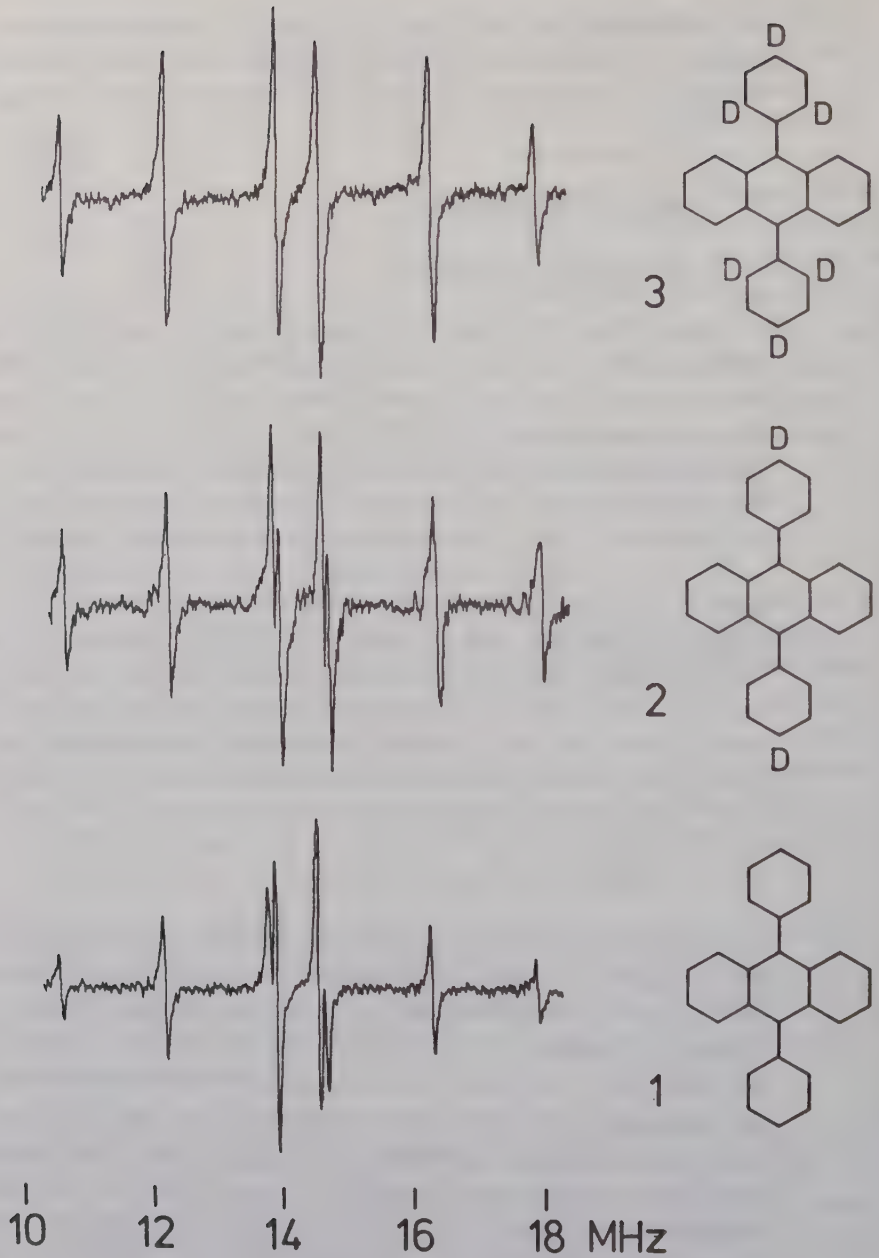


Abbildung 29 : ENDOR-Spektren der DPA-Anionen 1 - 3

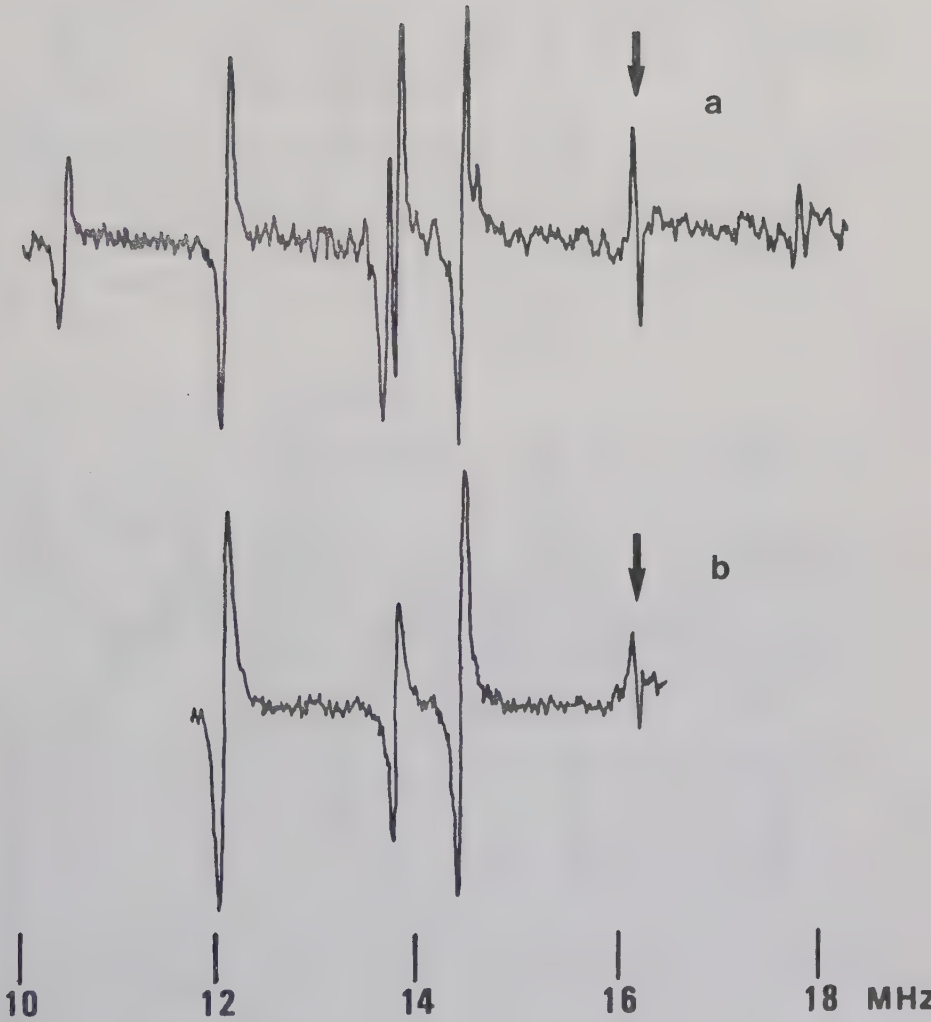


Abbildung 30 : "General"-TRIPLE-Spektren des DPA-Anions 1 (a) und 3 (Teilspektrum b). Pumpfrequenz 16.19 MHz.

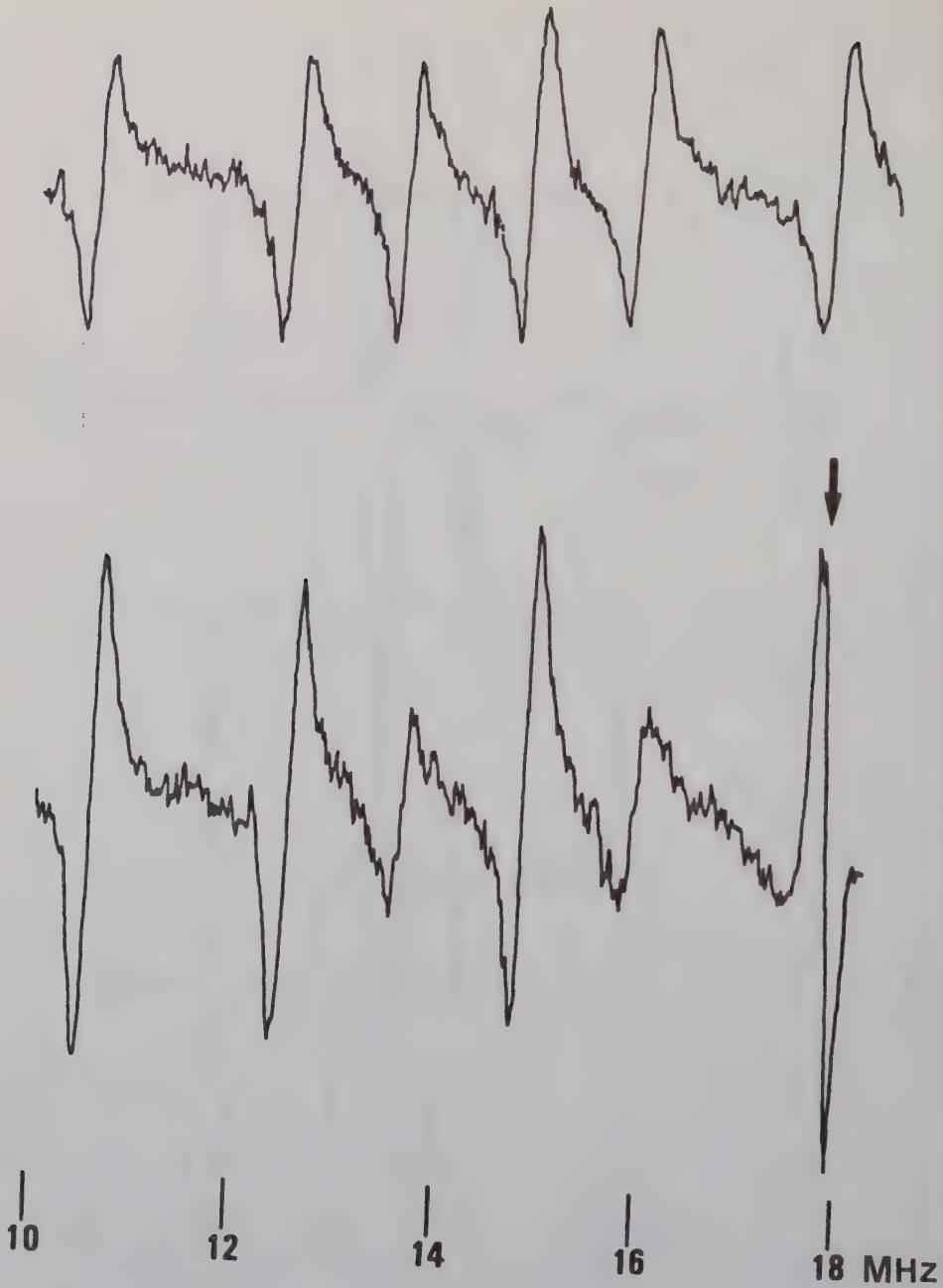


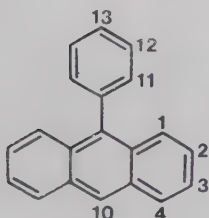
Abbildung 31 : ENDOR-Spektrum des DPA-Kations 1 und "General"-TRIPLE- ,
 Spektrum des DPA-Kations 3. Pumpfrequenz = 17.86 MHz.

6.5.2. Diphenylanthracenokationen

Aus den Spektren sind drei Kopplungskonstanten zu entnehmen. Innerhalb der Linienbreite von 180 - 200 kHz fallen die Phenylringprotonenkopplungen zusammen. Die meta-Protonenkopplung beträgt +0.235 MHz, wenn für die Grundkörperprotonenkopplung entsprechend dem Anion ein negatives Vorzeichen angenommen wird. Die Simulation des ESR-Spektrums mit diesen Werten bestätigt die getroffene Zuordnung ⁹³⁾.

Bisher sind in der Literatur keine NMR-Kontakt-shift-Messungen an Radikalkationen bekannt, sodaß die "General"-TRIPLE-Methode eine wertvolle Erweiterung und Ergänzung zu den NMR-Messungen darstellt, zumal die Schwierigkeiten mit der Löslichkeit und Stabilität der hochkonzentrierten Radikallösungen, die für Kontakt-shift-Messungen notwendig sind, umgangen werden.

6.5.3. 9-Phenylanthracenanionen



Für die 9-Phenylanthracenradikale sind ESR/ENDOR-Ergebnisse bereits in der Literatur bekannt ^{3,94)}. Das Molekül enthält sechs Sätze mit jeweils zwei äquivalenten Protonen und zwei einzelne Protonen. Für die Spindichteverteilung im Phenylsubstituenten wurde in Analogie zum Rubren ⁵⁾ unter Einbeziehung der Phenylhyperkonjugation der meta-Protonenkopplungskonstante der größte Wert zugeschrieben ($|a_{\text{meta}}^{\text{H}}| > |a_{\text{ortho}}^{\text{H}}| = |a_{\text{para}}^{\text{H}}|$) ³⁾

Die andere denkbare Möglichkeit

($|a_{\text{ortho}}^{\text{H}}| > |a_{\text{meta}}^{\text{H}}| = |a_{\text{para}}^{\text{H}}|$) führt auf die gleiche Multiplizität, so daß die Simulation des ESR-Spektrums nicht eindeutig ist. Mit dem ENDOR-Spektrum des PA-Anions 6, in dem die ortho- und para-Positionen deuteriert sind, kann jedoch der meta-Protonenkopplungskonstanten eindeutig der kleinste Wert zugeordnet werden.

Für die fünf Grundkörperkopplungen läßt sich durch Vergleich mit Anthracen die Reihenfolge

$$a_{10} > a_1, a_4 > a_2, a_3$$

aufstellen. Eine weitergehende Zuordnung war nur aufgrund von MO-Rechnungen möglich. Bemerkenswert ist, daß die verschiedenen MO-Modelle für Anion und Kation unterschiedliche Spindichteverteilungen liefern, obwohl es sich um einen alternierenden Kohlenwasserstoff handelt und das

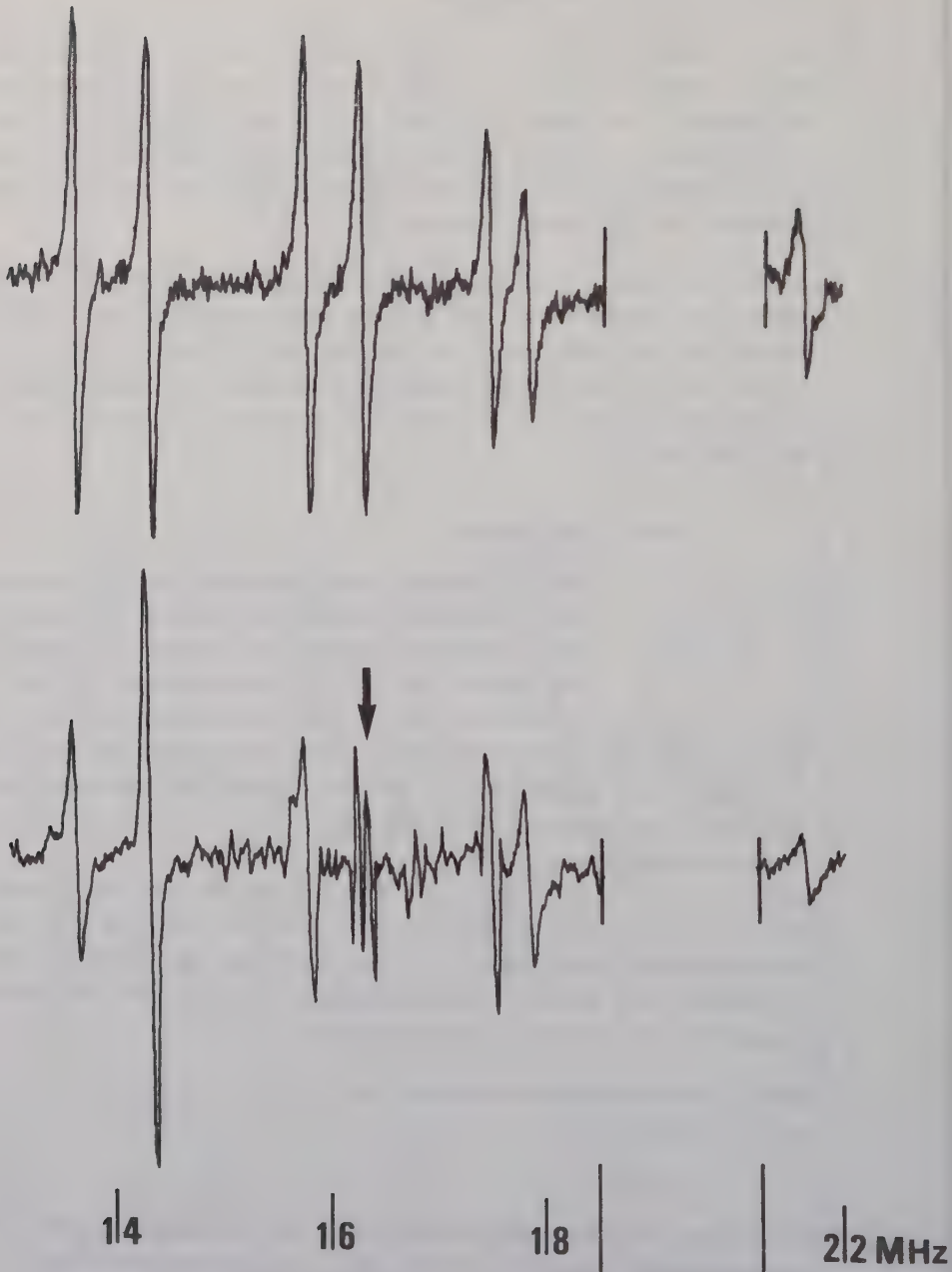


Abbildung 32 : ENDOR- und "General"-TRIPLE-Teilspektren des PA-Anions 6.
Pumpfrequenz = 16.32 MHz

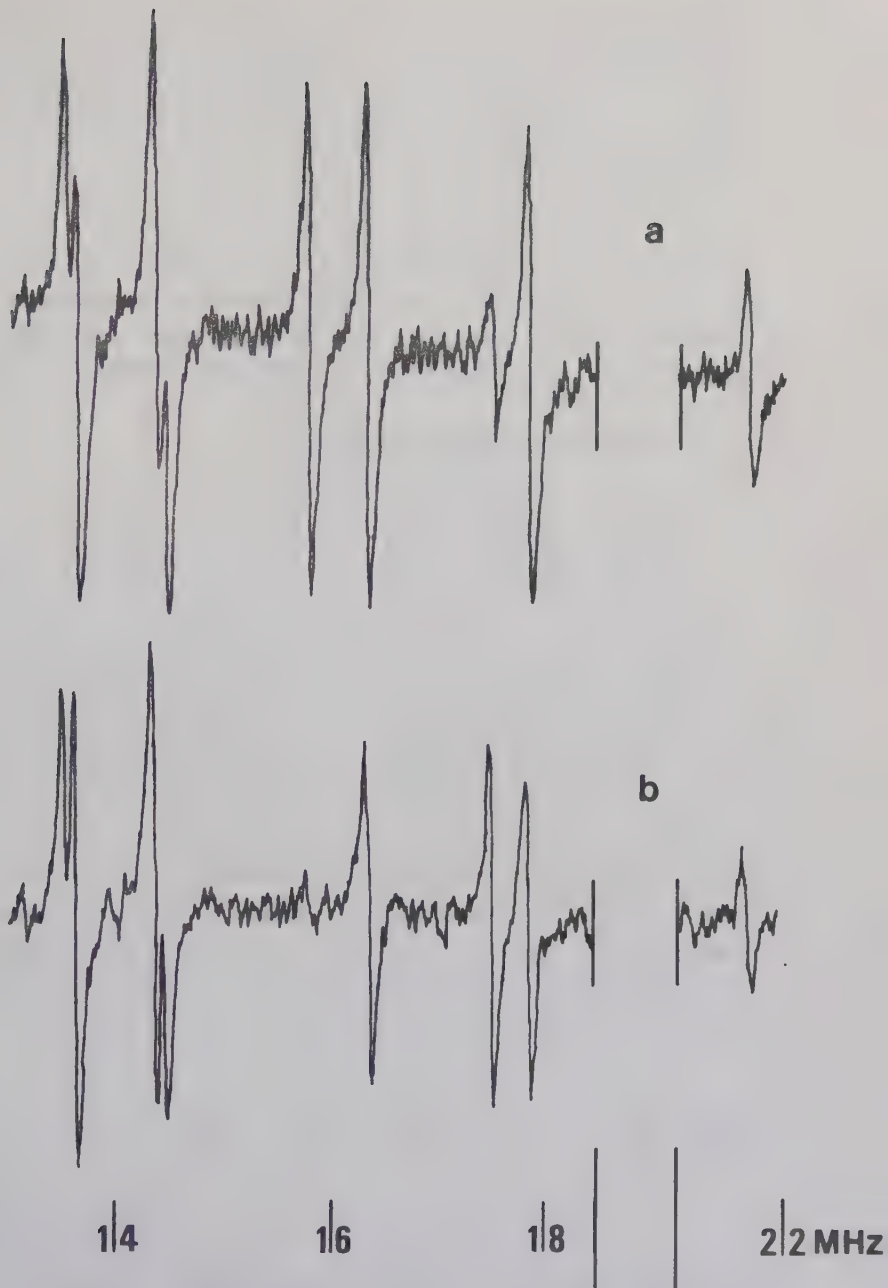


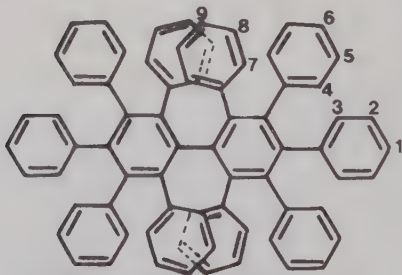
Abbildung 33 : ENDOR-Teilspektren der 9-PA-1,8-d₂ (a) und 9-PA-3,6-d₂ Anionen

"pairing theoreme" gelten sollte. Um zu klären, wie weit diese Widersprüche auf Unzulänglichkeiten der MO-Modelle oder auf einen möglichen Einfluß der Phenylhyperkonjugation zurückzuführen sind, sollten die ENDOR-Spektren der Anionen und Kationen der PA's 7 und 8 verglichen werden. Während für die Anionen die Reihenfolge

$$a_{10}^H > a_4^H > a_1^H > a_2^H > a_3^H$$

ermittelt wird, konnten die Kationen nicht untersucht werden, denn das Kation ließ sich in keinem anderen Lösungsmittel als konzentrierter Schwefelsäure darstellen. Hier fand jedoch innerhalb weniger Minuten an allen Grundkörperpositionen ein quantitativer H/D-Austausch statt.

6.5.4. Octaphenylquaterphenylanionen (OPQ)



Unter der Voraussetzung, daß die ortho- und meta-Protonen in einem Phenylring jeweils äquivalent sind, sind für dieses Molekül neun Kopplungskonstanten zu erwarten. Im ENDOR-Spektrum werden jedoch nur vier Linienpaare aufgelöst. Da in der deuterierten Verbindung nur noch Protonen in Position 8 vorhanden sind, ist die Kopplungskon-

stante von 0.44 MHz eindeutig zugeordnet. Eine Vorzeichenbestimmung war nicht möglich, da keine Referenzlinie mit ausreichender Intensität auftritt. Die kleinen Protonensignale sind auf unvollständige Deuterierung zurückzuführen (siehe S. 68). Aus dem ESR-Spektrum der nicht deuterierten Verbindung sind keinerlei Informationen zur HFS zu entnehmen, da nur die Einhüllende des Spektrums ohne Struktur registriert wird.

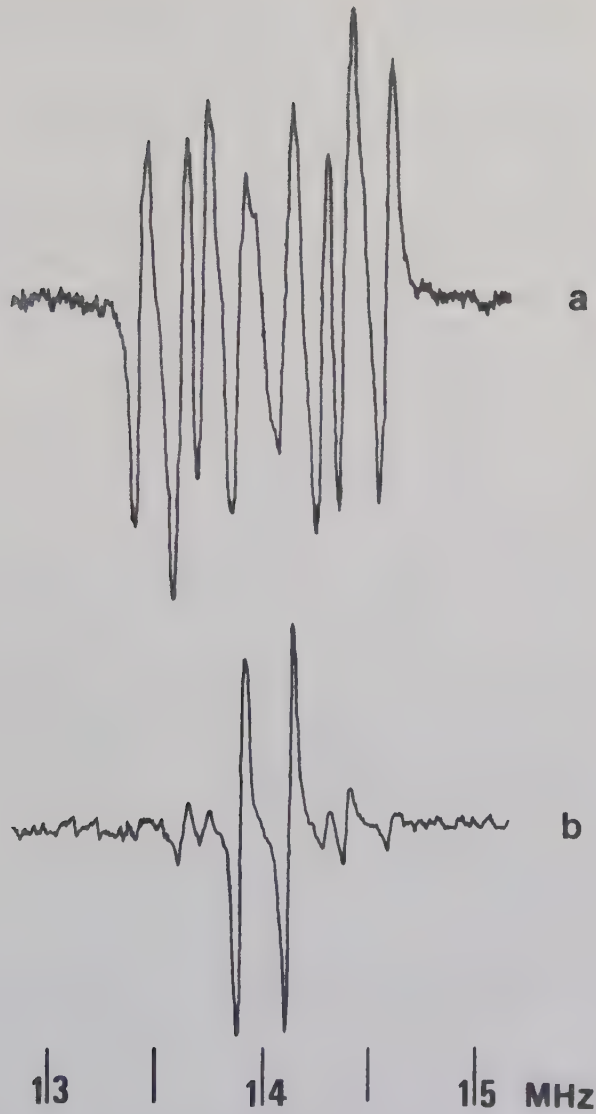


Abbildung 34 : ENDOR-Spektren von OPQ- (a) und OPQ- d_{46} -Anionen (b)

6.6. Diskussion der Meßergebnisse

Verbindung	Position	Kopplungskonstanten a_H MHz	
		Anion	Kation
DPA	1	- 7.29	- 7.49
	2	- 4.08	- 3.53
	2'	- 0.86	- 1.235
	3'	+ 0.65	+ 1.235
	4'	- 0.65	- 1.235
PA	10	-15.32	-18.35 ⁺⁺
	4	- 7.73	- 7.52 ⁺
	1	- 7.02	- 8.02 ⁺
	2	- 4.69	- 3.21 ⁺
	3	- 3.57	- 4.10 ⁺
	2',4'	- 0.87	- 1.36
	3'	+ 0.74	+ 1.36
OPQ		1.62	
		1.08	
		0.78	
		0.32 (0.44 ⁺⁺)	
RUB ⁺⁺⁺	1	- 3.79	- 3.90
	2	- 2.99	- 2.31
	2',4'	- 0.56	- 1.00
	3'	+ 0.635	+ 1.00

Tabelle 3 : ENDOR-Kopplungskonstanten (MHz) der nicht deuterierten Verbindungen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ± 25 kHz wurde nur für das DPA 4 eine Abweichung von 160 kHz für die größte Kopplung gefunden.

+ Zuordnung nach EHT-Rechnungen 94)

++ Kopplungskonstante für die meta-Protonen (Position 7)

+++ Die Werte für das PA-Kation und Rubren sind zum Vergleich aufgenommen worden 3,93)

Ziel der bisher beschriebenen Untersuchungen ist die eindeutige Analyse der Spindichteverteilungen in verdrehten aromatischen Kohlenwasserstoffradikalen, um Aussagen über weitere Anwendungen des Phenylhyperkonjugationsmodells machen zu können. Dazu wurden die Kopplungskonstanten einschließlich der Vorzeichen durch Vergleich der ESR/ENDOR-Spektren von unterschiedlich deuterierten Verbindungen bestimmt und zugeordnet (siehe Tab. 3). Besonders groß ist der Einfluß der π - σ -Wechselwirkung auf die Spindichteverteilung der Phenylsubstituenten. Entgegen den Erwartungen einfacher π -MO-Modelle - aber in Übereinstimmung mit den Voraussagen des Phenylhyperkonjugationsmodells - wurden folgende Relationen für die Kopplungskonstanten in den Phenylsubstituenten ermittelt:

$$\left| a_{\text{ortho}}^{\text{H}} \right| > \left| a_{\text{para}}^{\text{H}} \right| = \left| a_{\text{meta}}^{\text{H}} \right| \quad \text{für DPA und PA} \quad (54)$$

$$\left| a_{\text{meta}}^{\text{H}} \right| > \left| a_{\text{para}}^{\text{H}} \right| = \left| a_{\text{ortho}}^{\text{H}} \right| \quad \text{für RUB} \quad (55)$$

Bevor dieses Ergebnis als Bestätigung einer Hyperkonjugation von Phenylring und Grundkörper angesehen werden kann, müssen zum einen alle möglichen anderen Einflüsse erfaßt werden, und zum anderen müssen die unterschiedlichen Ergebnisse für DPA, PA und RUB erklärt werden.

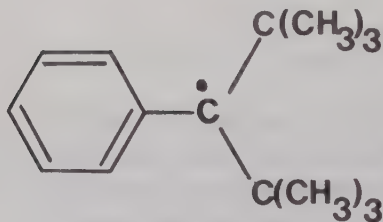
Eine mögliche Störung des elektronischen Zustandes könnte von den Phenylsubstituenten ausgehen. Der chemical-shift des ^{13}C -Kernes reagiert empfindlich auf Änderungen der Ladungsverteilungen, wird dagegen von Ringstromanisotropien nicht beeinflusst.⁷⁸⁾ Da eine Reihe von spezifisch deuterierten DPA's zur Verfügung steht, war eine eindeutige Zuordnung der ^{13}C -Signale möglich. Der Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne im Anthracen ergab für die Positionen 1 und 2 im DPA lediglich eine Verschiebung von ~ 1 ppm. Damit ist der experimentelle Nachweis dafür erbracht, daß der Phenylsubstituent die Elektronenverteilung des Anthracengrundkörpers nur sehr wenig verändert.

Da die Hyperkonjugation stark vom Verdrehungswinkel abhängt, wurde nach Möglichkeiten gesucht, die sterischen Gegebenheiten mit unabhängigen Methoden zu ermitteln. Unter der Annahme, daß sich Radikalion und die entsprechende diamagnetische Verbindung in ihrer sterischen Anordnung nicht unterscheiden, können ^1H -NMR-Untersuchungen zur Bestimmung des Verdrehungswinkels eingesetzt werden.

Im Vergleich zum Anthracen wird für die Protonen an den C-Atomen 1 und 2

im DPA eine Hochfeldverschiebung von 0.25 bzw. 0.05 ppm beobachtet. Setzt man voraus, daß der Phenylsubstituent die Elektronendichte an den Protonen nicht verändert, so ist diese Hochfeldverschiebung auf die Ringstromanisotropie des Phenylringes zurückzuführen. Mit Hilfe der Daten von HAIGH und MALLION ⁹⁵⁾ und Röntgenstrukturdaten von Anthracen und Biphenyl läßt sich ein Verdrellungswinkel von 62° bestimmen. Ähnliche Werte wurden mit UV-Untersuchungen gefunden ⁹⁶⁾.

Es wurde bereits erwähnt, daß das Phenylhyperkonjugationsmodell besonders große Änderungen für die meta-Protonenkopplungskonstante voraussagt, da hier π - σ Spinpolarisation und Hyperkonjugation zu ungepaarter Spindichte mit gleichem Vorzeichen am Ort des Protons führen (siehe S. 60). Für das neutrale 1,1-Di-tert.-butyl-benzylradikal, in dem der Phenylring



aus sterischen Gründen um 90° gegen das π -System des dreibindigen Kohlenstoffs verdreht ist, wurde in der meta-Position die größte Spindichte gemessen ⁹⁷⁾.

All-Valence-Rechnungen in der INDO-Näherung (Intermediate Neglect of Differential Overlap) geben die starke Winkelabhängigkeit der meta-Kopplung einschließlich Vorzeichen sowohl für dieses Radikal

als auch für das Benzyl richtig wieder ⁹⁸⁾, obwohl die absoluten Werte deutlich zu groß sind.

Das unterschiedliche Verhalten von DPA, PA einerseits und RUB andererseits ist möglicherweise auf eine direkte Wechselwirkung der benachbarten Phenylringe im RUB zurückzuführen. Um einen Hinweis auf die Größe eines solchen Effektes zu erhalten, wurden INDO-Rechnungen durchgeführt. Das INDO-Verfahren ist für die Berechnung von Spindichten sehr gut geeignet, da Austauschwechselwirkungen, die der π - σ - bzw. π - π -Spinpolarisation entsprechen, berücksichtigt werden. Eine Berechnung mit allen Valenzelektronen von DPA, PA und RUB ist mit verhältnismäßig hohem Aufwand an Rechenzeit und Rechnerkapazität verbunden, so daß das Benzyl- und Diphenylpropenylradikal (DPP) als Modellsustanzen ausgewählt wurden. Sie repräsentieren in etwa die sterischen Bedingungen wie sie im DPA, PA bzw. RUB auftreten.

Die Geometrie wurde mit den Standardwerten für Bindungslängen und -Winkel festgelegt:

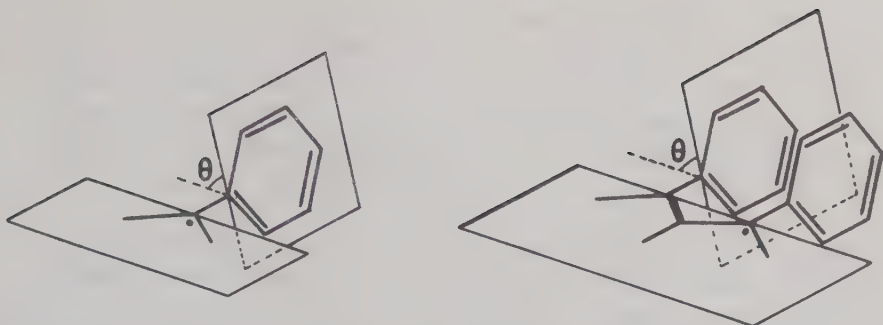


Abbildung 35 : Modellsysteme Benzyl und 1,3-Diphenylpropenyl (DPP)

$C-C = 1.395 \text{ \AA}$, $C-H = 1.08 \text{ \AA}$, $\angle = 120^\circ$. Nur die Verknüpfung Phenyl-Propenyl (1-2) mit $1.43 \text{ \AA}$ ist kristallographischen Messungen des 1,4,5,8-Tetraphenylnaphthalins (TPN) entnommen ⁹⁹⁾.

Die Spindichteverteilungen wurden für mehrere Konformationen, die durch Drehung um den Winkel θ entstehen, berechnet. Während für das Benzylsystem über den gesamten Bereich ($0 < \theta < \pi/2$) sinnvolle Werte für die Elektronenenergie erhalten werden, sind für DPP Konformationen mit $\theta < 65^\circ$ offensichtlich unrealistisch. Die Abstoßungskräfte der beiden benachbarten Phenylringe werden offenbar so groß, daß die Minimierung der Elektronenenergie nicht mehr möglich ist.

Für starre Anordnungen mit Winkeln $\theta < 90^\circ$ sind die ortho- und meta-Protonen der Phenylringe nicht mehr äquivalent. Da die Phenylringe in dem zugänglichen Temperaturbereich Schwingungen und jump-Prozesse ausführen, werden experimentell die mittleren ortho- bzw. meta-Kopplungen gemessen. - Ein unterschiedliches Relaxationsverhalten der Grundkörper bzw. Phenylprotonen aufgrund dynamischer Prozesse konnte jedoch nicht sicher festgestellt werden. - In die graphische Darstellung sind dann auch die gemittelten Spindichten (ρ^{meta} , ρ^{ortho}) auf der Ordinate gegen die Spindichte am jeweiligen Kohlenstoffatom $\rho(C_{2p_z}^{\text{II}})$ eingetragen worden (siehe Abb. 36). Die unterbrochene Linie entspricht dem linearen Zusammenhang von $\rho(H_{1s})$ und $\rho(C_{2p_z}^{\text{II}})$ für planare aromatische Kohlenwasserstoffe, der von McCONNELL postuliert wurde (McCONNELL-Beziehung) und von POPLE mit INDO-Rechnungen bestätigt werden konnte (siehe auch Gl. 36, S. 32). Der Verdrillungswinkel θ ist als Parameter angegeben. Während die Spindichten in den para-Positionen annähernd lineare Änderungen in Abhängigkeit von θ erfahren, ergeben sich für die ortho- und meta-Positionen im Be-

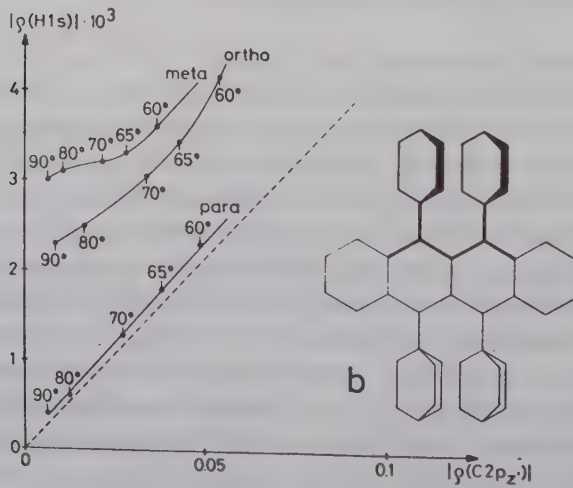
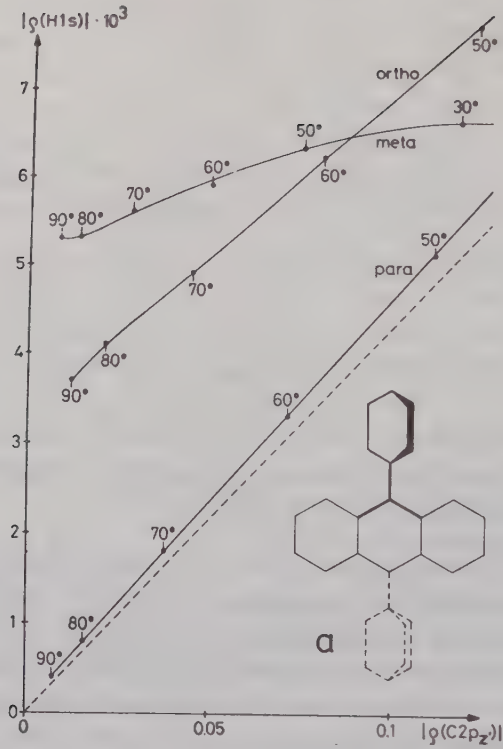


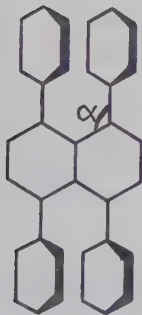
Abbildung 36 : Vergleich der nach INDO berechneten Spindichten in den Modellsystemen DPP und Benzyl für verschiedene Winkel θ

reich $60^\circ < \theta < 90^\circ$ deutliche Abweichungen von der Geraden. Für beide Modellssysteme wird die meta-Kopplung in diesem Bereich größer als die ortho-Kopplung. - Die Vorzeichen werden durch die Rechnungen ebenfalls richtig wiedergegeben. - Der Vergleich der beiden Modellssysteme zeigt, daß kein spezifischer Einfluß auf die Spindichte Verteilung durch direkte Phenyl-Phenyl-Wechselwirkung auftritt.

Damit lassen sich die ungewöhnlichen Kopplungskonstanten in den Phenylsubstituenten des RUB auf die stärkere Verdrillung im Vergleich zu DPA, PA zurückführen, in Übereinstimmung mit dem Phenylhyperkonjugationsmodell, das für große Winkel θ der meta-Protonenkopplung den größten Wert zuordnet.

In diesem Zusammenhang ist das 1,4,5,8-Tetraphenyl-naphthalin (TPN) interessant (siehe Abb. 37).

Obwohl aus der Symmetrie des Moleküls nur vier Sätze äquivalenter Protonen erwartet werden, sind dem ENDOR-Spektrum fünf Kopplungskonstanten zu entnehmen, von denen die kleinste eindeutig positiv ist, vorausgesetzt die gepumpte Referenzlinie entspricht einer negativen Kopplungskonstanten. Die Simulation des ESR-Spektrums ist hier kein verwertbares Kriterium, um getroffene Zuordnungen zu überprüfen, weil es nur teilweise aufgelöst ist.



Kristallographische Messungen haben ergeben, daß die energieärmste Konformation im Kristall durch eine Aufweitung des Bindungswinkels α charakterisiert ist. Auch bei den INDO-Rechnungen für DPP führt eine derartige Winkelvariation zum Absinken der Elektronenenergie des Systems. Möglicherweise treten auch in Lösung Konformationen mit erniedrigter Symmetrie auf. Andererseits könnte auch eine Umlagerung der Radikale bei der Reduktion eintreten, so daß paramagnetische Folgeprodukte spektroskopiert werden. Eine Aufklärung der Spektren ist offensichtlich nur durch vergleichende Untersuchung verschieden deuterierter TPN-Anionen möglich, die auch Aufschluß über den Einfluß von π - σ -Wechselwirkung geben sollte.

Zusammenfassung. Die HFS für DPA-, PA-Anionen- und Kationenradikale konnte durch Vergleich spezifisch deuterierter Derivate vollkommen aufgeklärt werden. In den Phenylsubstituenten wurden für die meta-Protonen

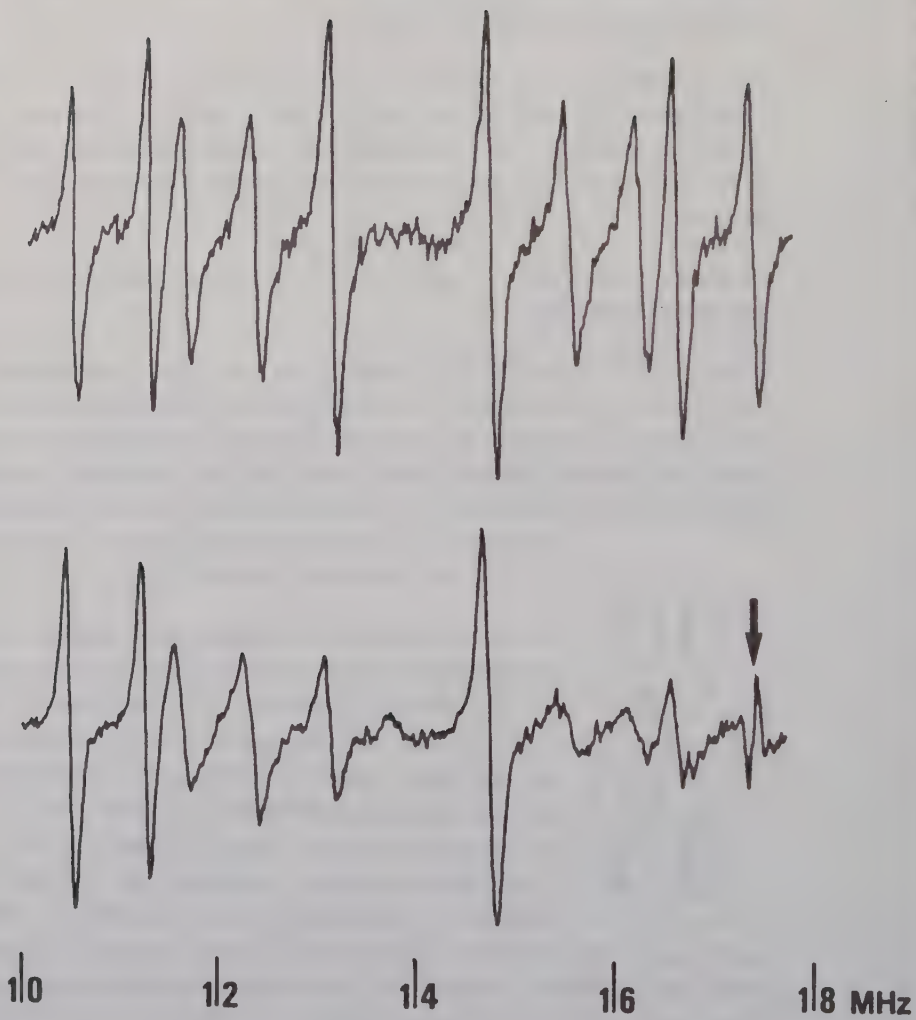


Abbildung 37 : ENDOR- und "General"-TRIPLE-Spektren des TPN-Anions.
Pumpfrequenz = 15.17 MHz.

positive Kopplungskonstanten gemessen, die im Rubren größer als die Werte für die ortho- und para-Protonen sind. Mit Hilfe von ^{13}C -NMR wurde nur eine äußerst geringe Beeinflussung der Ladungsverteilung im Grundkörper durch den Phenylring festgestellt, sodaß die ungewöhnliche Spindichtevertielung im Phenylring mit einer π - σ -Wechselwirkung erklärt werden kann, die mit zunehmendem Verdrillungswinkel größere positive Beiträge für die meta-Protonenkopplungskonstante liefert. Mit der starken Winkelabhängigkeit der Hyperkonjugation sind auch die unterschiedlichen Werte von Rubren und DPA, PA konsistent, da für zwei direkt benachbarte Phenylringe eine stärkere sterische Behinderung und damit ein größerer Verdrillungswinkel zu erwarten ist. Mit Modellrechnungen nach der INDO-Näherung für verschiedene Konformationen konnte gezeigt werden, daß die Spindichte durch mögliche Wechselwirkungen direkt benachbarter Phenylringe nicht beeinflußt wird.

Da in den Phenylringen von Systemen wie OPQ und TPN ähnliche Kopplungskonstanten gefunden werden wie in DPA, PA, läßt sich das Hyperkonjugationsmodell offensichtlich für die ganze Klasse verdrillter aromatischer Kohlenwasserstoffradikale anwenden.

Die Frage, ob und wie stark eine Beeinflussung durch Hyperkonjugation auf die Spindichtevertielung des Anthracengrundkörpers im PA eintreten kann, ist bisher durch Molekülrechnungen nicht eindeutig zu beantworten. Experimentelle Daten für das PA-Kation waren aufgrund eines schnellen H/D-Austausches nicht zugänglich.

7. Pentaphenylcyclopentadiene (PPCPD)

7.1. Bahnentartung

Für cyclische π -Elektronensysteme werden nach dem HMO-Modell energetisch entartete Energieniveaus berechnet, die je nach Zahl und Verteilung der π -Elektronen auf die Orbitale zu besonderen Effekten führen können. Unter der Voraussetzung, daß das PPCPD-Radikal die gleiche fünfzählige Symmetrie wie das Pentagon des Cyclopentadienyls aufweist, können die Zusammenhänge am einfachen Fünfring demonstriert werden. In Abbildung 38 sind die Energieniveauschemata für Kation, Anion und Neutralradikal angegeben. Danach wird z.B. für das Kation ein Triplettgrundzustand erwartet, da energetisch gleiche Orbitale nach der HUND'schen Regel mit je einem Elektron besetzt werden (siehe Abb. 38a).

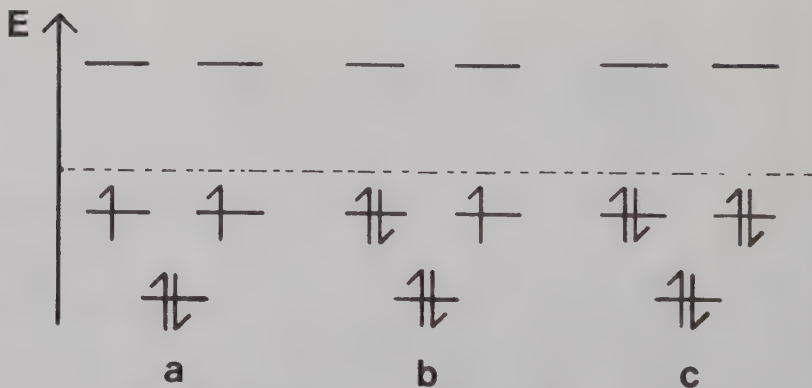


Abbildung 38 : HMO-Energieniveauschemata für das Kation (a), Neutralradikal (b) und Anion (c) des Cyclopentadiens

Diese theoretischen Erwartungen lassen sich mit experimentellen Ergebnissen belegen. So konnten SAUNDERS et al.¹⁰⁰⁾ bei 78 K das Triplett-spektrum des Cyclopentadienkations in einer Matrix von Antimonpentafluorid aufnehmen. Das Neutralradikal bildet sich durch Bestrahlung und das ESR-Spektrum entspricht mit sechs äquidistanten Linien ($a_H = 5.98$ Gauss) der HFS-Wechselwirkung von fünf äquivalenten Protonen¹⁰¹⁾. Das Anion erfüllt mit sechs π -Elektronen die HÜCKEL-Regel für den aromatischen Zustand und ist dementsprechend stabil und diamagnetisch.

Substituierte Verbindungen gleicher Symmetrie wie das Pentachlorcyclopentadienkation liegen ebenfalls im Triplettgrundzustand vor¹⁰²⁾, wäh-

rend demgegenüber für das PPCPD-Kation und andere phenylsubstituierte Derivate Singlett-Triplett-Gleichgewichte auftreten ^{103,104,105}).

Zur Erläuterung dieser Beobachtungen müssen zwei Effekte berücksichtigt werden ¹⁰⁶;

- 1.) Für nichtlineare Moleküle mit bahnentartetem Grundzustand fordert das JAHN-TELLER-Theorem eine Stabilisierung der Orbitalenergie durch eine Störung des Systems in der Weise, daß die Entartung aufgehoben wird. Über die Natur der Störung wird dabei keine Aussage gemacht. In Molekülen können jedoch Schwingungen zu einer Erniedrigung der Symmetrie (z.B. zu alternierenden Bindungslängen) führen. Ist die JAHN-TELLER-Stabilisierung kleiner bzw. größer als die Energie des Schwingungsgrundzustandes, der die Verzerrung des Moleküls bewirkt, handelt es sich um den dynamischen bzw. den (sehr seltenen) statischen JAHN-TELLER-Effekt.
- 2.) Hochsymmetrische cyclische π -Systeme, die durch Substitution nur fast entartete Energieniveaus haben, erfahren eine Stabilisierung, die dem JAHN-TELLER-Effekt formal entspricht (= pseudo-JAHN-TELLER-Effekt). Betrachtet man die fast entarteten Niveaus als Grund- bzw. Anregungszustand, so kann eine Störung (Schwingung) geeigneter Symmetrie beide Zustände "mischen" und dadurch die Energie des Grundzustandes absenken. Diese Wechselwirkung ist um so effektiver, je kleiner die Energiedifferenz der beiden Niveaus ist. In diesem Bild kann der echte JAHN-TELLER-Effekt als Grenzfall betrachtet werden, wenn Grund- und Anregungszustand energetisch entartet sind ¹⁰⁶).

Demzufolge liegt ein Molekül nur dann im Triplettgrundzustand vor, wenn die Singlett-Triplett-Energiedifferenz größer als die JAHN-TELLER-Stabilisierung ist ¹⁰⁷).

In kleinen Kationen mit entarteten Niveaus sind die Möglichkeiten der Symmetrierniedrigung durch Schwingungen geringer und die ungepaarten Elektronen sind sich näher, so daß der Singlett-Triplett-Abstand relativ groß ist und ein Triplettgrundzustand begünstigt wird ¹⁰⁸). Ein Vergleich der Nullfeldaufspaltungsparameter (D), die ein Maß für die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen sind, bestätigt diesen Zusammenhang für die bereits genannten Cyclopentadienderivate. (Cyclopentadienkation: $D = 0.1868 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰⁰), Pentachlorcyclopentadienkation: $D = 0.1495 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰²), Pentaphenylcyclopentadienkation: $D = 0.1050 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰³). Da der D -Wert der dritten Potenz des Abstandes der ungepaarten Elektronen umgekehrt proportional ist, bedeutet dies für die

angegebenen Verbindungen, daß die Wechselwirkung der Elektronen in der Reihe vom unsubstituierten Cyclopentadien zur Pentaphenylverbindung abnimmt und der Abstand entsprechend zunimmt.

Beim Übergang vom Triplett zum Dublett muß ein weiteres Elektron eingebaut werden, das mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beiden energetisch entarteten Orbitalen anzutreffen ist. Das ESR-Spektrum sollte dann ebenfalls eine gleichmäßige Spindichteverteilung widerspiegeln (siehe oben).

Die analoge Situation soll hier kurz am Beispiel des Benzolanions diskutiert werden^{109,110,111}). Das ungepaarte Elektron kann die entarteten

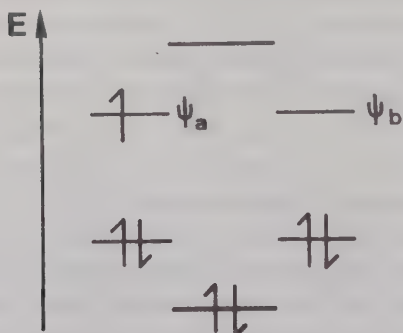


Abbildung 39 : Energieniveauschema:
Benzolanion

Orbitale ψ_a, ψ_b besetzen. Da die Spindichte (ρ_μ) am Zentrum μ durch das Quadrat der HMO-Koeffizienten gegeben ist, ist das ESR-Spektrum eine direkte Messung des Quadrats der Wellenfunktion. In Abb. 40 sind die Koeffizienten für ψ_a, ψ_b sowie für den arithmetischen Mittelwert $1/2 (\psi_a^2 + \psi_b^2)$ eingetragen¹⁰⁶).

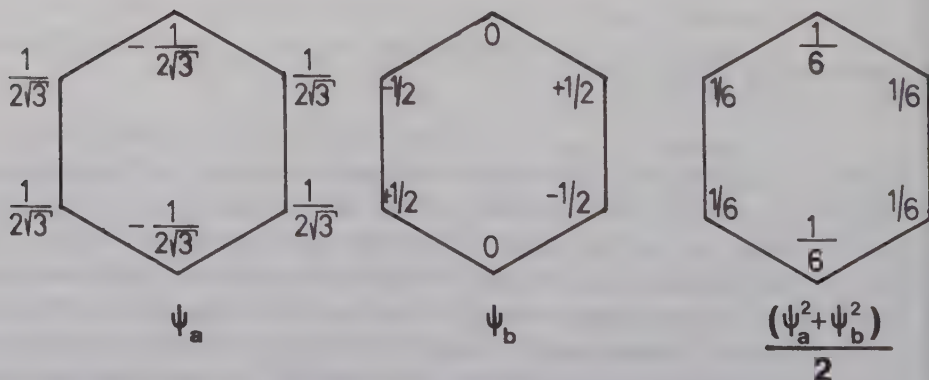


Abbildung 40 : HMO-Koeffizienten der halbbesetzten Orbitale im Benzolanion

Entsprechend der gleichmäßigen Spindichtevertelung über alle sechs Zentren, erhält man ein ESR-Spektrum mit sieben äquidistanten Linien, so daß hiernach eine ideale hexagonale Symmetrie für das Benzolanion angenommen werden muß. Es fällt jedoch auf, daß die Linien erheblich breiter sind, als in Spektren von Anionen mit einfachem (nicht entartetem) Grundzustand wie Naphthalin oder Anthracen. Offensichtlich stellt sich das dynamische Gleichgewicht zwischen den unsymmetrischen Konformationen, das nach dem JAHN-TELLER-Theorem gefordert wird, so schnell ein, daß der Vorgang in der ESR-Zeitskala nicht mehr aufgelöst werden kann, sondern nur als Beitrag zur Linienbreite bemerkt wird.

Durch Methylsubstitution wird die Entartung von ψ_a und ψ_b aufgehoben. Mit den vereinfachenden Annahmen, daß in den Methylbenzolen (z.B. p-Xylol) die Wellenfunktionen des Benzols praktisch unverändert vorliegen und daß die Methylgruppe einen + I-Effekt ausübt, läßt sich voraussagen, welches Orbital von dem ungepaarten Elektron besetzt wird. Im p-Xylolanion ist ψ_b gegenüber ψ_a begünstigt, da die Spindichten in 1,4-Position Null sind. Der Energieabstand ist mit 868 cm^{-1} ($= 2.48 \text{ kcal/Mol}$) so groß, daß bei Raumtemperatur der energetisch höher liegende Zustand durch thermische Anregung nicht bevölkert wird ($RT \approx 0.6 \text{ kcal/Mol}$) ¹⁰⁹⁾.

MÖBIUS und MAKI ²¹⁾ untersuchten den Einfluß von Methylgruppen für verschiedene p-Methylsubstituierte PPCPD-Radikale mit ENDOR und fanden temperaturabhängige Kopplungen für unsymmetrische Systeme. Der Energieabstand der höchsten halbbesetzten Orbitale variiert in Abhängigkeit von der Symmetrie der Verbindungen im Bereich von $10 - 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0.03 - 0.28 \text{ kcal/Mol}$), so daß bei den zugänglichen Temperaturen beide Formen entsprechend dem BOLTZMANN-Gleichgewicht besetzt werden. Für die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Kopplungen gilt ²¹⁾

$$a(T) = \frac{a_a + a_s \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (56)$$

Die Indices stehen für a = antisymmetrisch und s = symmetrisch.

Die Stabilisierung bzw. Destabilisierung des symmetrischen oder antisymmetrischen Orbitals ließ sich in Abhängigkeit von der Methylsubstitution analog zum diskutierten Beispiel p-Xylol deuten. Im Rahmen der Arbeit soll untersucht werden, ob sich die Aufhebung der Orbitalentartung durch perdeuterierte Substituenten in PPCPD-Radikalen mit ENDOR nachweisen läßt.

7.2. Synthesen

Phenyl- ring Substanz	1	2	3	4	5
<u>1</u>	H	H	H	H	H
<u>2</u>	D	H	H	H	H
<u>3</u>	D	D	H	H	H
<u>4</u>	D	D	H	D	H

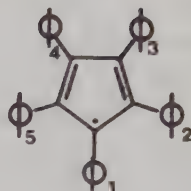
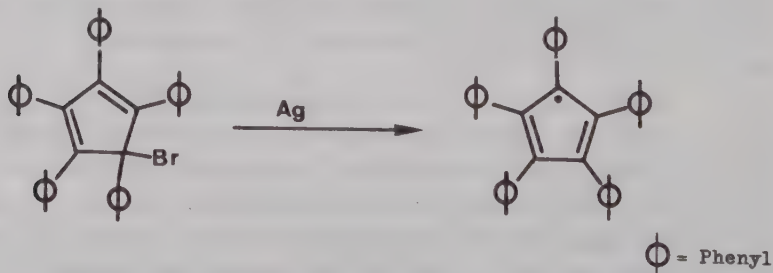
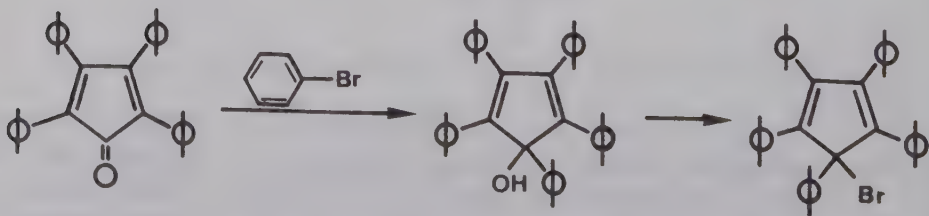


Abbildung 41 : Substanzenschlüssel der Pentaphenylcyclopentadienyle.
D: perdeuterierter Phenylring

Ausgangsverbindungen für die PPCPD-Radikale sind die analogen Bromverbindungen, die sich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Molekularsilber in Toluol zu den Radikalen umsetzen lassen.



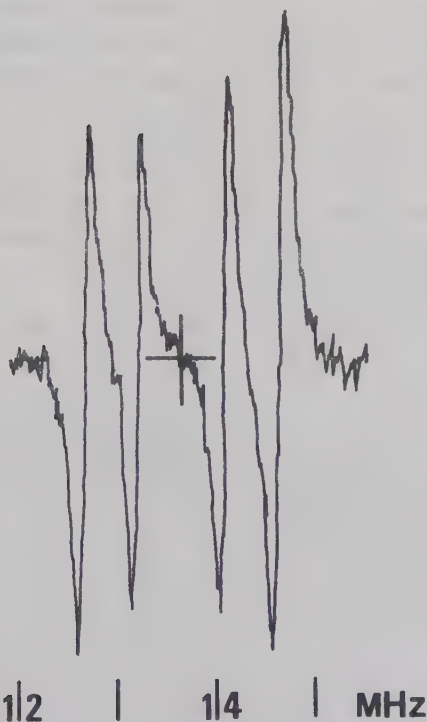
Die Synthese ist durch metallorganische Umsetzung von Tetracyclon und Brombenzol und nachfolgender Bromierung des Carbinols mit Bromwasserstoff möglich ⁸⁷⁾.



Die deuterierten Verbindungen sind durch den Einsatz von perdeuteriertem Brombenzol bzw. entsprechend teildeuterierter Tetracyclone zugänglich.

7.3. Diskussion der ENDOR-Spektren

Aufgrund der Symmetrie des PPCPD-Radikals sind maximal drei Kopplungskonstanten zu erwarten. Aus sterischen Gründen sind die Phenylsubstituenten



gegen die Ebene des Fünfringes verdreht. Molekülrechnungen zeigen in Übereinstimmung mit Molekülmodellbetrachtungen, daß der Verdrillungswinkel etwa $30 - 40^\circ$ beträgt, so daß die direkte Delokalisation von Spindichte (Hyperkonjugation) keinen Einfluß auf die Spindichteverteilung in den Phenylringen hat ²¹⁾. Für die vier untersuchten Verbindungen wurde immer das gleiche ENDOR-Spektrum erhalten ($a_1 = 3.15$ MHz, $a_2 = 1.4$ MHz). Da nur zwei Kopplungskonstanten ermittelt werden können, fallen zwei der drei möglichen innerhalb der Linienbreite von $70 - 80$ kHz zusammen. Die Zuordnung entspricht dann der konventionellen Spindichteverteilung im Phenylring ²¹⁾

$$|a_o| \approx |a_p| > |a_m|$$

Abbildung 42 : ENDOR-Spektrum von PPCPD-Radikal 1 in Toluol, 170 K

Obwohl die Anzahl der Deuteronen in den Radikalen 1 - 4 stark variiert, verändern sich die Kopplungskonstanten innerhalb der Meßgenauigkeit von ± 10 kHz nicht.

Da eine temperaturabhängige Besetzung für die nicht mehr entarteten höchsten besetzten Orbitale zu erwarten ist, und da der Energieabstand

jedoch sicherlich kleiner als für die p-Methyl-PPCPD's ist, wurden die Proben so weit wie möglich abgekühlt. Mit Isopentan als Lösungsmittel kann die Probentemperatur bis auf 150 K gesenkt werden, ohne daß eine Kristallisation eintritt. Andere geeignete Lösungsmittel, die tiefere Temperaturen zulassen, sind bisher nicht bekannt.

Im gesamten zugänglichen Temperaturbereich bis 150 K ließen sich keine temperaturabhängigen Spindichteverteilungen beobachten. Daraus ist zu schließen, daß der Energieabstand der beiden obersten halbbesetzten Orbitale so gering ist, daß die Änderungen in den Besetzungszahlen über den Temperaturbereich so klein sind, daß sie mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachgewiesen werden können.

Hinzu kommt, daß die Kopplung der beiden beinahe entarteten Niveaus durch Molekülschwingungen bei kleinen Energiedifferenzen immer wirksamer wird, so daß nur die gemittelte Spindichteverteilung beider Orbitale gemessen werden kann.

Schlot mit 8.5 mm Durchmesser ein doppelwandiges evakuiertes Quarzrohr für die Temperierung der Proben enthielt (maximal möglicher Meßküvettenquerschnitt: 3.5 mm). Zur Regelung des Stickstoffgases diente eine AEG-Temperiereinrichtung (Stabilität: $\pm 1^\circ$ auf 20 Min). Der NMR-Leistungssender gibt maximal eine Leistung von 1 kW im continuous-wave-Betrieb ab.

Zur Frequenzmodulation des ENDOR-Signals wird die Hochfrequenzmodulation von 20 kHz des ESR-Spektrometers verwendet (siehe Blockschaltbild, Schalter: ESR/ENDOR).

Zusätzlich zur Frequenzmodulation des NMR-Senders wird das Magnetfeld mit 280 Hz moduliert, so daß das ENDOR-Signal nach zweimaliger phasempfindlicher Gleichrichtung (Lock in) als erste Ableitung auf dem x-y-Schreiber registriert wird. Zur weiteren Beschreibung siehe Referenz ¹¹²⁾.

Die Messungen zur Untersuchung der Phenylhyperkonjugation wurden im II. Physikalischen Institut, FU Berlin gemacht (siehe Kapitel 6).

Eine Beschreibung dieses Spektrometers befindet sich in der Referenz ⁶⁾.

Die anderen spektroskopischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

NMR-Spektrometer: VARIAN A 60

VARIAN XL 100

Als Standard wurde immer Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

IR-Spektrometer: PERKIN ELMER Modell 257

Massen-Spektrometer: GNOM VARIAN-Mat

CH 5 VARIAN-Mat

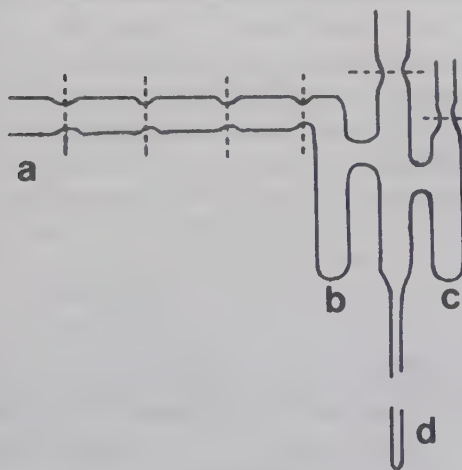
8.2. Radikalerzeugung

Radikale können auf unterschiedliche Weise gebildet werden, z.B. durch Bestrahlung, elektrochemisch oder durch chemische Reaktionen. Hier werden ausschließlich chemische Methoden angewendet, die sich nach der Art und Ladung der entstehenden Radikale (Neutral-, Anion-, Kationradikal) einteilen lassen.

Um eine möglichst hohe stationäre Radikalkonzentration zu erhalten, müssen Sauerstoff und Wasser bei der Darstellung sorgfältig ausgeschlossen werden. Es wird daher mit besonders angefertigten Glasapparaturen an einem Hochvakuumumpstand gearbeitet. Für die Erzeugung von Anionenradikalen reiner Kohlenwasserstoffe wie DPA, PA u.ä. wird das allgemein anwendbare Verfahren im folgenden beschrieben.

8.2.1. Anionen

Zur Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe sind Alkali-, Erdalkali- und einige Lanthanidenmetalle geeignet. In Abb. 44 ist ein Probengefäß



mit Destillierarm (a), zwei Vorratsgefäßen (b, c) und dem Meßröhrchen (d) abgebildet. Es wird an einen Hochvakuumumpstand angeflanscht, der Kohlenwasserstoff in (c) eingefüllt und der Destillierarm mit einem Stück Kalium beschickt und an den Abschmelzstellen verschlossen. Das Kalium wird durch mehrmaliges Destillieren in dem Seitenarm gereinigt und schlägt sich auf die Wand des Vorratsgefäßes (b) als Spiegel nieder. Aus einem Vorratskolben, der ebenfalls an den Pumpstand angeschlossen ist, wird ein geeignetes Lösungsmittel durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff in das

Abbildung 44 : Glasapparatur für die Radikalerzeugung

Probengefäß destilliert. Durch mehrmaliges Auftauen-Einfrieren-Abpumpen (pump-freeze-thaw-technique¹¹³⁾) werden die Fremdgase entfernt. Zum Schluß wird das Probengefäß an der Verbindung zum Pumpstand abgeschmolzen. Die Reduktion der gelösten Substanz findet durch Kontakt mit dem

Metallspiegel statt. Durch Destillation innerhalb der Glasapparatur sind Konzentrationsänderungen möglich. Bei sorgfältiger Arbeitsweise bleibt die Radikalkonzentration über mehrere Monate konstant.

Als Lösungsmittel für Radikalanionen werden überwiegend Äther, wie z.B. 1,2-Dimethoxyäthan (DME), 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) oder Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Geeignet sind Lösungsmittel, die einerseits eine kleine Dielektrizitätskonstante haben, so daß die dielektrischen Verluste im Resonator klein sind und andererseits genügend solvatisierend wirken, um die entstehenden Radikalanionen zu stabilisieren.

Die Lösungsmittelvorräte am Pumpstand werden entweder über Na/K-Legierung oder anderen geeigneten Trockenmitteln wie CaH_2 oder LiAlH_4 aufbewahrt. Es hat sich bei Verwendung von Na/K-Legierung bewährt, etwas Naphthalin als Indikator für die Güte des Lösungsmittels zuzusetzen, da sich bei entsprechender Reinheit das intensiv grün gefärbte Naphthalinanionradikal bildet.

Bei der Reduktion mit Kalium stellen sich folgende Gleichgewichte ein:



Ar = aromatischer Kohlenwasserstoff

Das Monoanion und das diamagnetische Dianion unterscheiden sich oft deutlich in der Farbe und für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anionradikale ist eine Reaktion



beobachtet worden. Bei der Probenoptimierung hat sich gezeigt, daß eine möglichst geringe Konzentration nichtreduzierter Substanz (Ar), die schmalsten Linien liefert. (Nach der Einwaage ist die Radikalkonzentration sicher kleiner als 10^{-3} mol/l).

8.2.2. Kationen

Für die Darstellung der Kationen aromatischer Kohlenwasserstoffe können verschiedene Elektronenakzeptoren, wie z.B. die LEWIS-Säuren AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , SO_3 usw. eingesetzt werden.

Eine sehr einfache Methode ist die Auflösung des jeweiligen Kohlenwasser-

stoffes in H_2SO_4 ; Einschränkungen ergeben sich vor allen Dingen durch die geringe Löslichkeit vieler Aromaten¹¹⁴⁾. Wegen der hohen Dielektrizitätskonstante muß die Messung mit Kapillaren durchgeführt werden. Für das PA-Kation stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen ein quantitativer H/D-Austausch am Anthracengrundkörper stattfindet. Andere Darstellungsmethoden führen zwar zu intensiv blau-grün gefärbten Lösungen, in denen sich jedoch keine Radikale nachweisen ließen.

DPA^+ läßt sich in Nitromethan (NM) und AlCl_3 herstellen¹¹⁵⁾. Die Radikalausbeute steigt bei kurzer Bestrahlung der tiefblauen Lösung mit einer Hg-Lampe stark an. Der Mechanismus der Radikalbildung ist ungeklärt. Das Nitromethan wird über CaH_2 getrocknet und das AlCl_3 vor der Verwendung sublimiert.

8.2.3. Neutralradikale

Galvinoxyle. Diese Radikale lassen sich durch Oxidation der entsprechenden Hydroxyverbindungen mit Bleidioxid oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erzeugen¹¹⁶⁾. Da die Reaktion mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in wäßriger Lösung erfolgt und das Wasser nur aufwendig wieder entfernt werden kann, wurde hier in allen Fällen die Oxidation mit PbO_2 durchgeführt. Ein Überschuß von PbO_2 hat keinen Einfluß auf die Spektren. Als Lösungsmittel wurden Toluol, m-Xylol und verschiedene Mineralöle eingesetzt. Eine Reinigung der Öle war nicht erforderlich, sie wurden nur durch Abpumpen sorgfältig von gelöstem Sauerstoff befreit.

ZIEGLER-Radikale. Aus den entsprechenden Bromiden bilden sich in Toluol bei Zugabe von Molekularsilber (Korngröße 37 - 60 μ) die ZIEGLER-Radikale. Da das Silber in den zu engen Probenröhrchen oft an der Glasoberfläche haftet und die Aufnahme der Spektren beeinträchtigt, ist es günstiger, Silberamalgam oder reines Quecksilber zu verwenden.

8.3. Präparative Ansätze

Synthese des Octaphenylquaterphenyl (OPQ)

Anilin-d₃⁸⁵⁾

47 g (0.5 Mol) Anilin werden unter Kühlung mit 38 %iger HCl in das Hydrochlorid überführt. Das getrocknete Salz wird in D_2O gelöst und auf 100°C erhitzt. Nach jeweils 24 Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch neues D_2O ersetzt. Die Austauschreaktion läßt sich mit

Hilfe von NMR-Spektren verfolgen (siehe S. 68), indem man jeweils eine kleine Probe mit KOH alkalisch macht und das Anilin mit CCl_4 extrahiert. Nach fünf Tagen wird das gesamte Anilin durch Neutralisation mit festem Na_2CO_3 freigesetzt und im Vakuum destilliert.

Kp₂₀: 80 - 82° C.

Ausbeute: 32 g (65% d. Th.)

α -Chlor- β -phenylpropionitril-2,4,6-d₃.¹¹⁷⁾

Eine Suspension von 65 g $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ in 150 ml Aceton und 10.8 g (0.2 Mol) frisch destilliertem Acrylnitril wird auf 0° C gekühlt und das Diazoniumsalz aus (0.2 Mol) Anilin-2,4,6-d₃ in kleineren Portionen dazugegeben, so daß die Temperatur 3 - 4° C nicht übersteigt. Zu der rotgelben Reaktionsmischung werden langsam 9.3 g (7m Mol) CuCl_2 (in H_2O gelöst) gegeben. Bis zum Ende der Reaktion wird drei Stunden bei 10° C und eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt; das Produkt mit Äther extrahiert und im Vakuum fraktioniert destilliert.

Kp₅: 115 - 118° C.

Ausbeute: 13 g (18% d. Th. bezogen auf 0.2 Mol Anilin-d₃)

Zimtsäure-2,4,6-d₃.

Eine Lösung von 12 g (0.71 Mol) α -Chlor- β -phenylpropionitril-2,4,6-d₃ mit 35 ml 25%iger KOH in D_2O und 15 ml Äthanol wird acht Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Zimtsäure läßt sich nach Ansäuern absaugen und aus Wasser/Äthanol umkristallisieren.

Schmp: 135° C.

Ausbeute: 8.4 g (78% d. Th.)

α , β -Dibromzimtsäure-2,4,6-d₃.¹¹⁸⁾

Zu einer siedenden Lösung von 7.5 g (0.05 Mol) Zimtsäure-2,4,6-d₃ in 60 ml CCl_4 werden 8 g (0.05 Mol) Brom (in 10 ml CCl_4) innerhalb von 30 min. getropft und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das nicht umgesetzte Brom wird mit CHCl_3 ausgewaschen.

Schmp: 205° C unter Decarboxylierung. Ausbeute: 10.2 g (67% d. Th.)

ω -Bromstyrol-2,4,6-d₃.¹¹⁹⁾

Zu einer erwärmten Lösung von 5 g Na_2CO_3 in 50 ml D_2O werden 10 g (0.32 Mol) Dibromzimtsäure-2,4,6-d₃ gegeben und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die wäßrige Phase wird ausgeäthert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Feststoff verworfen. Das Filtrat wird im Vakuum destilliert.

Kp₁₀: 60° C.

Ausbeute: 3.6 g (61% d. Th.)

Phenylacetylen-2,4,6-d₃.¹²⁰⁾

In einem 50 ml-Zweihalskolben werden 20 g KOH im Metallbad bei 200° C (Badtemperatur) aufgeschmolzen. 10 g (0.054 Mol) ω-Bromstyrol-2,4,6-d₃ werden langsam aber ohne Unterbrechung eingetropft, während die Badtemperatur auf 240 - 250° C erhöht wird. Das Phenylacetylen-2,4,6-d₃ destilliert sofort und wird mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther abgezogen.

Kp: 140° C.

Ausbeute: 3.8 g (67% d. Th.)

1,4-Diphenylbutadiin-2,2',4,4',6,6'-d₆.¹²¹⁾

2 g (19.6 mMol) Phenylacetylen-d₃ werden zu einer Mischung von 5.5 g (28 mMol) Cu(CH₃COO)₂·H₂O und 20 ml Pyridin/Methanol (1:1) gegeben und eine Stunde bei 30 - 40° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung (Eis/Kochsalz) zu 60 ml 18N H₂SO₄ getropft. Nach Extraktion (3 mal 50 ml) mit Äther wird das nicht umgesetzte Phenylacetylen durch Schütteln mit 3.5 g AgNO₃ (gelöst in 15 ml Wasser/Äthanol 1:2) aus dem Äther entfernt. Der Äther wird abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie an Al₂O₃ (Akt. 1) mit Petroläther/Äther (1:1) gereinigt.

Schmp: 86° C.

Ausbeute: 1.6 g (78% d. Th.)

2',3',5',6',2'',3'',5'',6''-Octaphenylquaterphenyl-d₄₆.⁸⁶⁾

0.25 g (1.2 mMol) 1,4-Diphenylbutadiin-2,2',4,4',6,6'-d₆ und 1.44 g (1.5 mMol) Tetracyclon-d₂₀ werden in einem Reagenzglas in der freien Bunsenbrennerflamme 0,5 Stunden bis zur Schmelze erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt an Al₂O₃/Benzol chromatographiert. Das Benzol wird fast vollständig abdestilliert und bei Zugabe von Methanol fällt das Produkt aus.

Schmp: > 400° C.

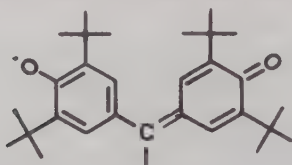
Ausbeute: 0.85 g (74% d. Th.)

8.4. Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen

8.4.1. Galvinoxyle

(Die Ziffern beziehen sich auf den Substanzenschlüssel Seite 40)

Der rationale Name für den Galvinoxylrest lautet:



(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-
(4)-oxy)-(3,5-di-tert.-butyl-4-oxo-
cyclohexa-2,5-dienyliden)-

Da dieses Fragment in allen Substanznamen auftaucht, wird der Name im folgenden durch zwei runde Klammern angedeutet: ()-()-

- 1 : COPPINGERs Radikal = ()-()-methan
 2 : Phenylgalvinoxyl = [()-()-methyl]-benzol
 3 : 2,6-Dimethylphenyl-
 galvinoxyl = 1-[()-()-methyl]-2,6-di-methyl-benzol
 4 : o-Phenylphenyl-
 galvinoxyl = 2-[()-()-methyl]-diphenyl
 5 : Adamantylgalvinoxyl = 1-[()-()-methyl]-adamantan
 6 : Pivalingalvinoxyl = 2-[()-()-methyl]-2-methyl-propan

8.4.2. Periphenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe

(Die Ziffern beziehen sich auf den Substanzenschlüssel Seite 62)

- 1 : 9,10-Diphenylanthracen
 2 : 9,10-Diphenylanthracen-4,4"-d₂
 3 : 9,10-Diphenylanthracen-2',2'',4',4'',6',6''-d₆
 4 : 9,10-Diphenylanthracen-2',2'',3',3'',4',4'',5',5'',6',6''-d₁₀
 5 : 9-Phenylanthracen
 6 : 9-Phenylanthracen-2',4',6'-d₃
 7 : 9-Phenylanthracen-1,8-d₂
 8 : 9-Phenylanthracen-3,6-d₂
 OPQ : 2',3',5',6',2'',3'',5'',6''-Octaphenylquaterphenyl
 OPQ-d₄₆ : 2',3',5',6',3'',5''-hexakis-[pentadeutero-phenyl]-2'',6''-bis-
 [2,4,6-trideutero-phenyl]-perdeuteroquaterphenyl-d₄₆

8.4.3. Pentaphenylcyclopentadiene

(Die Ziffern beziehen sich auf den Substanzenschlüssel Seite 90)

- 1 : Pentaphenylcyclopentadien
- 2 : 1-(Pentadeuterophenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien
- 3 : 1,2-Bis-(pentadeuterophenyl)-3,4,5-triphenyl-cyclopentadien
- 4 : 1,2,4-Tris-(pentadeuterophenyl)-3,5-diphenyl-cyclopentadien

9. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Grundlagen der angewendeten magnetischen Resonanzmethoden dargestellt und die Vor- und Nachteile für Anwendungen bei Strukturuntersuchungen organischer π -Radikale aufgezeigt. Trotz der naturgemäß oft komplizierten ESR - Spektren ist mit ENDOR und TRIPLE-Resonanz die Möglichkeit gegeben, Kopplungskonstanten einschließlich der relativen Vorzeichen zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Radikale der drei folgenden Substanzklassen untersucht:

Galvinoxyle

Die ESR- und ENDOR-Spektren einer Reihe von verschiedenen Galvinoxylen wurden bei verschiedenen Temperaturen mit den jeweils optimalen Lösungsmitteln aufgenommen. Mit Hilfe der ENDOR-Spektren war es möglich, die signifikante Temperaturabhängigkeit einiger Kopplungskonstanten näher zu untersuchen, die auf ein dynamisches Gleichgewicht von mehreren Konformationen zurückzuführen ist. Für das o-Phenylphenylgalvinoxyl wurden ausführlichere Messungen gemacht, um Übergangsraten und Aktivierungsparameter der Konformationsumwandlungen zu ermitteln. Der erhaltene Wert für die ARRHENIUS'sche Aktivierungsenergie von ~ 11 kcal/Mol läßt sich mit einer sterisch gehinderten Rotation der Aroxyllringe des Galvinoxylsystems erklären.

Periphenylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffradikationen

Ziel der Untersuchungen in dieser Verbindungsklasse war die Prüfung des Phenylhyperkonjugationskonzeptes auf weitere Systeme mit verdrillten Phenylsubstituenten. Daher wurden in Analogie zu den Arbeiten über das Rubren ⁵⁾ gezielt spezifisch deuterierte Moleküle synthetisiert, um eine eindeutige Analyse der Spindichteverteilungen machen zu können. Zur Konstitutionssicherung wurden die Verbindungen mit verschiedenen Methoden auf die Isotopenzusammensetzung untersucht.

Die kombinierte Auswertung der ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Spektren ermöglichte die eindeutige Zuordnung aller Kopplungskonstanten in den Radikationen von 9,10-Diphenylantracen und 9-Phenylantracen. Die Ergebnisse sind mit den Voraussagen des Phenylhyperkonjugationsmodells und den Daten für das Rubren konsistent, wenn angenommen wird, daß der Verdrillungswinkel θ im Rubren durch die direkte Nachbarschaft (peri - Stellung) zweier Phenylsubstituenten größer ist als in DPA und PA. Damit ist bereits eine ganze Reihe von Molekülen mit diesem Modell erfolg-

reich beschrieben worden, so daß eine Verallgemeinerung auf die gesamte Klasse verdrillter π -Radikale möglich erscheint.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen gelang erstmals der Nachweis von Deuterium-ENDOR-Signalen und die Bestimmung von relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten an Radikalkationen mit "General"-TRIPLE-Resonanz.

Pentaphenylcyclopentadiene (PPCPD)

Verschiedene PPCPD-Radikale mit einer unterschiedlichen Zahl von perdeutierten Phenylsubstituenten wurden im Hinblick auf die Aufhebung der Bahnentartung untersucht. Die erwartete Temperaturabhängigkeit des Besetzungsgleichgewichtes der fast entarteten höchsten besetzten Orbitale, ließ sich für die untersuchten Verbindungen mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachweisen. Zur Erklärung kommen zwei Ursachen in Frage: Die Energiedifferenz ist zu klein, so daß keine genügend große Änderung der Besetzungszahlen beim Abkühlen auftritt.

Durch die kleine Energiedifferenz ist die Kopplung (Mischung) der Zustände durch Molekülschwingungen sehr effektiv (vibronic coupling).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die kombinierte Anwendung von ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Spektroskopie zur Untersuchung von organischen π -Radikalen, die komplizierte und nicht direkt deutbare ESR-Spektren aufweisen, sehr gut geeignet ist. Zur eindeutigen Strukturaufklärung hat sich die gezielte Synthese von isotopenmarkierten Verbindungen bewährt.

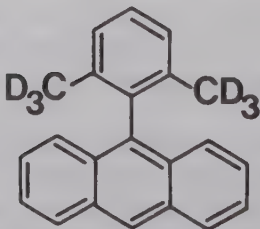
10. Ausblick

Im Anschluß an die vorliegenden Ergebnisse sind weitere Untersuchungen zur inneren Dynamik der Galvinoxyle und zur Phenylhyperkonjugation interessant.

Für die Reihe der Galvinoxyle sollte es mit weiteren systematischen Messungen über einen größeren Temperaturbereich durch das Verhalten der Kopplungskonstanten und Linienbreiten sowie durch den Vergleich der sterischen Gegebenheiten der Substituenten untereinander möglich sein, nähere Informationen über die räumliche Struktur der einzelnen Konformationen in Abhängigkeit vom jeweiligen Substituenten zu erhalten ⁺). Die Simulation der ESR-Spektren mit den ENDOR-Kopplungskonstanten ist wegen der großen Linienbreite durch die unaufgelöste HFS der tert.-Butylprotonen an den Galvinoxylresten nicht eindeutig, so daß eine Deuterierung dieser Gruppen von Vorteil wäre. Einschränkend muß allerdings erwähnt werden, daß bisher keine einfache Synthese bekannt ist.

Für die weiteren Untersuchungen zur Phenylhyperkonjugation bieten sich das Tetraphenylnaphthalin sowie weitere teildeuterierte Octaphenylquaterphenyle an. Für beide Systeme liegt eine optimierte Synthese vor.

Bisher ist mit dem Rubren erst ein Molekül bekannt, in dem die meta-Protonenkopplung den größten Wert innerhalb des Phenylringes hat. Mit Hilfe von INDO-Rechnungen an Modellsystemen konnte zwar keine besondere Beeinflussung der Spindichte Verteilung in den direkt benachbarten Phenylringen festgestellt werden, aber bei derart großen Systemen wäre vielleicht eine Bestätigung durch das Experiment wünschenswert.



Im abgebildeten 9-(2',6'-Dimethyl)-phenylanthracen ist für die Phenylsubstituenten eine ähnlich starke Verdrillung zu erwarten wie im Rubren. Für eine eindeutige Analyse müssen die Methylprotonen allerdings deuteriert werden, um das Auftreten einer zweiten positiven Protonenkopplungskonstanten neben der meta-Protonenkopplung zu verhindern.

⁺ siehe auch B. KIRSTE, Dissertation FU Berlin 1977

11. Anhang: Synthese von Indol-2,4,5,6,7-d₅

11.1. Optischer Nachweis von magnetischer Resonanz (ODMR)

Für die theoretische Beschreibung von Molekülen ist eine möglichst genaue Kenntnis von Anregungszuständen von besonderem Interesse. Die Anregungsfrequenzen für Elektronenübergänge liegen für organische Moleküle meistens im UV/vis-Bereich. In Abb.45 sind die möglichen Prozesse bei optischer Anregung angegeben; die Schwingungsstruktur soll hier nicht berücksichtigt werden.

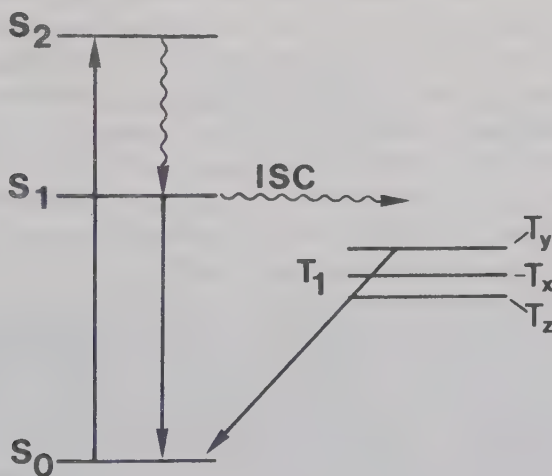


Abbildung 45 : JABLONSKI-Schema. Angegeben sind die möglichen Prozesse bei optischer Anregung. Die Nullfeldaufspaltungen des Triplett-Terms sind hier stark vergrößert [22].

Wenn sich das Molekül in einem Singlett-Grundzustand (S_0) befindet, wird es bei Einstrahlung entsprechender Frequenzen zur Anregung in die Zustände S_1 , S_2 ... kommen. Die Lebensdauer angeregter Elektronenzustände ist sehr kurz ($\sim 10^{-12}$ sec). Für die Rückkehr in den Grundzustand gibt es mehrere Möglichkeiten:

- 1.) Durch Wechselwirkung mit der Umgebung (Molekülstöße) wird die Überschußenergie abgegeben ($S_2 \rightarrow S_1$) = Fluoreszenzlöschung.
- 2.) Durch Aussendung eines entsprechenden Strahlungsquants ($S_1 \rightarrow S_0$) = Fluoreszenzstrahlung.

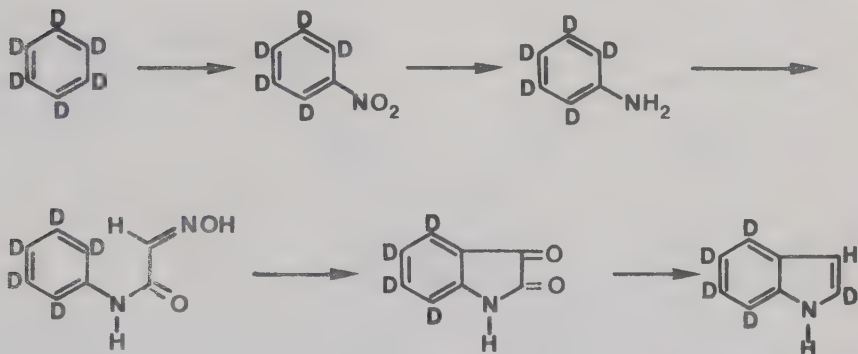
Der Übergang vom Singlett- in den Triplett-Zustand ist "verboten" und findet daher nur in untergeordnetem Ausmaß statt (Intersystem Crossing: $S_1 \rightarrow T_1$). Durch die magnetische Wechselwirkung der Elektronen sind die Triplett-Terme in je drei Nullfeldniveaus aufgespalten, deren Energiedifferenz Mikrowellenquanten entspricht. Die Rückkehr in den Grundzustand ($T_1 \rightarrow S_0$) findet unter Aussendung der Phosphoreszenzstrahlung statt. Das ODMR-Experiment im Nullfeld (d.h. ohne äußeres Magnetfeld) wird im Prinzip so durchgeführt, daß bei optischer Anregung die Phosphoreszenzstrahlung beobachtet wird, während ein Mikrowellenfeld durch den Bereich der Nullfeldübergänge gesweept wird. Wenn eine der Resonanzbedingungen erfüllt wird, kommt es zu einer Umverteilung der Spins in den Nullfeldniveaus, was sich in einer Änderung der Phosphoreszenzstrahlung bemerkbar macht. Auf diese Weise ist es z.B. möglich, Nullfeldparameter (D, E) zu messen. Der Vorteil dieser Doppelresonanzmethode liegt einerseits in einer Empfindlichkeitssteigerung, da Mikrowellenquanten eingestrahlt werden und der Effekt über die energiereicheren optischen Quanten nachgewiesen wird (Quantentransformation), sowie andererseits in einer Auflösungssteigerung, besonders wenn das monochromatische Laserlicht für eine selektive Anregung zur Verfügung steht.

Da die Messungen wegen der größeren Intensität der Phosphoreszenz möglichst bei Heliumtemperaturen ausgeführt werden, muß die zu untersuchende Substanz in einer geeigneten Matrix bzw. in einem Kristall eingebaut werden. Mit monochromatischem Licht lassen sich dann Triplettzustände von Molekülen in verschiedenen Einbaupositionen selektiv anregen. Zur Auflösungssteigerung der ODMR-Spektren ist es zweckmäßig, deuterierte Substanzen zu vermessen, da die Protonen-HFS sowohl der eingebauten als auch der Matrixmoleküle Linienverbreiterungen hervorrufen. Für ein perdeuteriertes Indol sollte durch diesen Auflösungsgewinn gegenüber der protonierten Verbindung auch die Messung der Quadrupolkopplungskonstanten des Stickstoffs ermöglicht werden. Außerdem haben Untersuchungen an Proteinen ergeben, daß möglicherweise Indolmoleküle, die in verschiedenen Positionen eingebaut waren, mit ODMR diskriminiert werden können¹²³⁾. Daher ist es interessant, die reine Komponente für einen Vergleich zu untersuchen.

11.2. Synthese

Von den vielen Möglichkeiten, Indol darzustellen¹²⁴⁾, sind nur sehr wenige geeignet, um die perdeuterierte Verbindung auf rationellem Wege zu erhalten. Entweder ist die Synthese der Vorstufen aus einfachen perdeuterierten Verbindungen zu aufwendig (wie z.B. o-Formylaminotoluol für die MADELUNG-Synthese¹²⁵⁾, oder die Cyclisierung und eventuelle Reduktion erfordern derart drastische Reaktionsbedingungen (siehe z.B. Indigo-

synthesen ¹²⁶⁾, daß ein D/H-Austausch sehr begünstigt ist. Die hier gewählte Synthese hat den Vorteil, daß nur Benzol perdeutert eingesetzt werden muß. Außerdem lassen sich alle Schritte mit Ausbeuten von 60 - 90% durchführen.



Obwohl die Nitrierung bei möglichst niedriger Temperatur ($T < 40^\circ C$) durchgeführt wurde, läßt sich bei Verwendung von rauchender Salpetersäure ein gewisser D/H-Austausch nicht vermeiden. Das 1H -NMR-Spektrum von Nitrobenzol- d_5 zeigt eine unaufgelöste Struktur mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von ca. 3 : 1. Ebenso ist bei der Diazotierung des Anilins ein Austausch zu erwarten. Da die Cyclisierung des Isonitrosoacetanilids in D_2SO_4 durchgeführt werden kann, findet jedoch offensichtlich ein quantitativer Rücktausch der Protonen gegen Deuteronen statt, denn im NMR-Spektrum sind mit Ausnahme der N-H-Protonen keine anderen Protonen in diesem Molekül nachweisbar.

GIOVANNI und LORENZ haben bei der Optimierung der Synthese von 3-Hydroxyindol ¹²⁶⁾ gefunden, daß unter bestimmten Bedingungen überwiegend Indol gebildet wird. Hinzu kommt, daß sich 3-Hydroxyindol bei Temperaturen über $70^\circ C$ unter Wasserabspaltung quantitativ in Indol umwandelt. Die Reduktion mit $LiAlD_4$ ist selektiv und bleibt auf der Stufe des Indols stehen. Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen Indigo und Indirubin die sich chromatographisch leicht abtrennen lassen.

11.3. Konstitutionssicherung

Für die polare N-H-Bindung ist bereits durch Luftfeuchtigkeit mit einem D/H-Austausch zu rechnen und da tautomere Gleichgewichte mit dem Proton in 3-Stellung bestehen, ist zu erwarten, daß der D-Gehalt an dieser Position klein ist. Dies wurde durch die NMR-Spektren bestätigt.

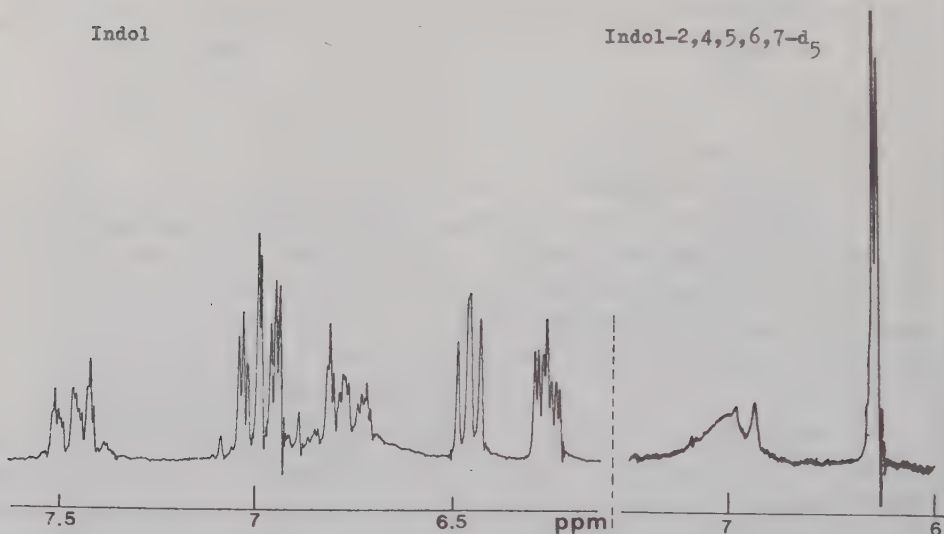
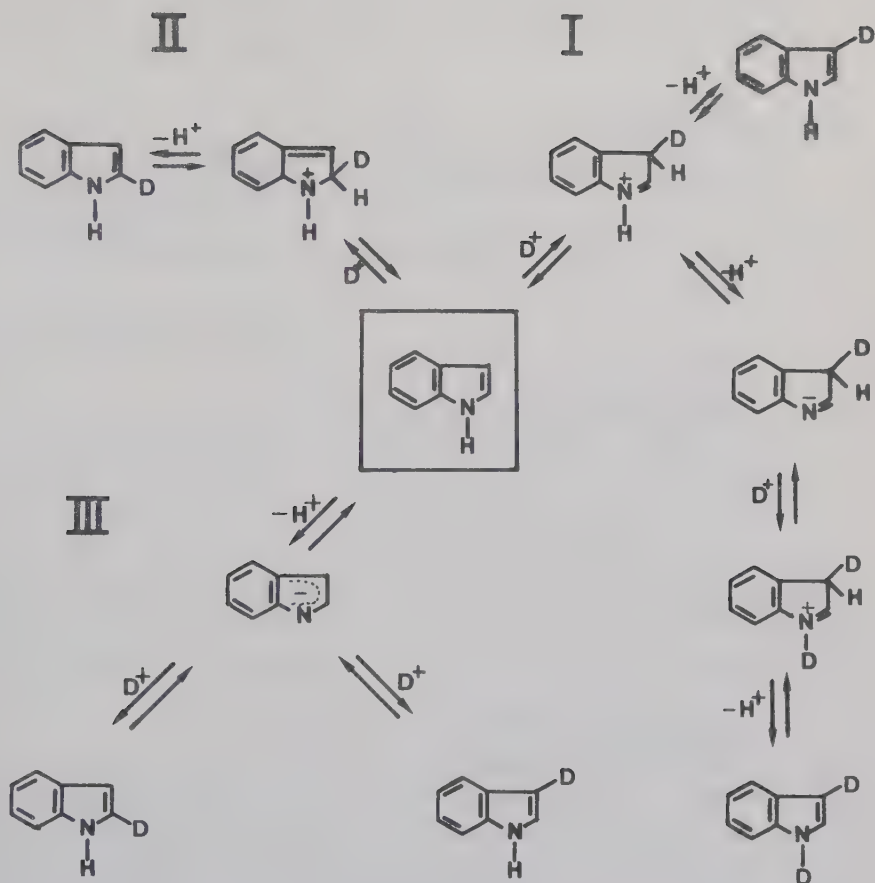


Abbildung 46 : NMR-Teilspektren von Indol und Indol-2,4,5,6,7-d₅ in CCl₄ mit TMS als Referenz

Das Dublett der deuterierten Verbindung liegt bei $\delta = 6.3$ ppm. Die Kopplung beträgt 1 Hz. Nach einer Analyse von HIREMATH und HOSMANE¹²⁷⁾ ist dieses Signal dem Proton H-3 zuzuordnen, das eine Kopplung mit dem Proton H-1 erfährt. Das Signal von H-1 bei 8.12 ppm ist nicht mit aufgezeichnet und die unaufgelösten Signale entsprechen nicht vollständig deuterierten Positionen. Der H/D-Austausch kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert über eine Reihe gekoppelter Gleichgewichte erfolgen¹²⁴⁾. (siehe Schema S. 109)

Von den möglichen Tautomeren I,II wird II praktisch kaum gebildet, so daß im Säuren ein Austausch in Position 2 nicht stattfindet, während dies durch Basenkatalyse sowohl in Position 2 als auch 3 möglich ist. Die Gleichgewichte für den säurekatalysierten Austausch erklären, daß bei der durchgeführten Synthese das Indol-2,4,5,6,7-d₅ entstanden ist.



Wegen der Tautomerie I muß für die Synthese eines perdeuterierten Indols unter Schutzgas gearbeitet werden, da die N-D-Bindung bereits mit Spuren von Wasser reagiert.

11.4. Präparative Ansätze

Nitrobenzol-d₅.¹²⁸⁾

Zu einer Mischung von 58 ml konz. HNO₃ und 68 ml rauchender HNO₃ werden

bei einer Temperatur von 40°C 41 g (0.47 Mol) Benzol- d_6 innerhalb von einer halben Stunde zugetropft. Zur Trennung der Phasen wird mit H_2O verdünnt. Die organische Phase wird neutral gewaschen.

Ausbeute: 51 g (84% d. Th.)

Anilin-2,3,4,5,6- d_5 .

51 g (0.4 Mol) Nitrobenzol- d_5 in 200 ml Äthanol werden unter Rühren in kleinen Portionen mit RANEY-Nickel versetzt, bis auf weitere Zugabe keine sichtbare Reaktion mehr erfolgt. Die grauschwarze Lösung wird eine Stunde gekocht, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Vakuum destilliert.

Kp₁₀: 70°C .

Ausbeute: 24,2 g (57% d. Th.)

Isonitrosoacetanilid-2,3,4,5,6- d_5 .¹²⁹⁾

In einem 1-l-Kolben wird folgende Mischung hergestellt und möglichst schnell zum heftigen Sieden erhitzt: 18 g (0.11 Mol) Chloralhydrat, 240 ml Wasser, 260 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 9.4 g (0.1 Mol) Anilin in 80 ml 8N HCl und 22 g (0.32 Mol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 100 ml Wasser. Die Reaktion ist nach zwei bis drei Minuten vollständig abgelaufen. Die filzigen hellgelben Kristalle werden abgesaugt und bei 50°C getrocknet.

Schmp: 173°C .

Ausbeute: 7.2 g (45% d. Th.)

Isatin-4,5,6,7- d_4 .¹²⁹⁾

5 ml konz. D_2SO_4 werden in einem weiten Reagenzglas auf $50 - 60^{\circ}\text{C}$ erwärmt. 5 g Isonitrosoacetanilid- d_5 werden in kleinen Portionen eingetragen, so daß die Temperatur 60°C nicht übersteigt. Nach vollständiger Zugabe wird noch zehn Minuten auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird auf Eis hydrolysiert und abgesaugt. Zur Reinigung wird der gelbe Niederschlag in 20 - 30 ml heißem Wasser suspendiert, bis zum Farbumschlag mit NaOH versetzt und dann mit HCl angesäuert bis gerade ein Niederschlag auftritt. Aus dem Filtrat wird das Produkt bei $\text{pH} = 3$ ausgefällt. Eine weitere Reinigung ist für die Reduktion nicht notwendig.

Schmp: 180°C .

Ausbeute: 3.4 g (85% d. Th.)

Indol-2,4,5,6,7- d_5 .¹²⁶⁾

2 g (13.2 mMol) Isatin-4,5,6,7- d_4 in 70 ml absolutem Äther werden unter Eiskühlung innerhalb von 10 - 20 Minuten zu einer Mischung von 1.2 g (30 mMol) LiAlD_4 in 20 ml absolutem Äther getropft. Die Temperatur soll

15° C nicht überschreiten. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei 15° C gerührt und dann mit 150 ml Wasser hydrolysiert. Durch die Lösung wird 1 1/2 Stunden Luft gesaugt und Niederschlag und Filtrat getrennt aufgearbeitet.

Rückstand und Filtrat werden mehrmals mit 100 ml Äther extrahiert und die gesammelten Ätherphasen mit Aktivkohle gekocht und eingeeengt.

Schmp: 51° C.

Gesamtausbeute: 1.08 g (67% d. Th.)

12. Literaturverzeichnis

- 1) A.STREITWIESER, jr.
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", J.Wiley & Sons
New York, London (1961).
- 2) K.MÖBIUS, M.PLATO
Z. Naturforsch. A24, 1078 (1969).
- 3) R.BIEHL
Dissertation FU Berlin 1974.
- 4) L.D.KISPERT, J.S.HYDE, C.de BOER, D.LAPOLETTE, R.BRESLOW
J. Phys. Chem. 72, 4276 (1968).
- 5) R.BIEHL, K.-P.DINSE, K.MÖBIUS, M.PLATO, H.KURRECK, U.MENNENGA
Tetrahedron 29, 363 (1973).
- 6) R.BIEHL, M.PLATO, K.MÖBIUS
J. Chem. Phys. 63, 3515 (1975).
- 7) W.LUBITZ, R.BIEHL, M.PLATO, K.MÖBIUS
Proc. of the 19th Congr. Ampère, 1976.
- 8) B.KIRSTE, H.KURRECK, W.LUBITZ, K.SCHUBERT
(in Vorbereitung)
- 9) D.S.LENIART, J.C.VEDRINE, J.S.HYDE
Chem. Phys. Lett. 6, 637 (1970).
- 10) W.LUBITZ, K.-P.DINSE, K.MÖBIUS, R.BIEHL
Chem. Phys. 8, 371 (1975).
- 11) H.STEGMANN, K.SCHEFFLER, G.BAUER, R.GRIMM, S.HIRTER, D.STÜRMER
Phosphorous 4, 1 (1974).
- 12) N.M.ATHERTON, D.DAY
J. Chem. Soc., Farad. Trans. II, 69, 1801 (1973).
- 13) K.MÖBIUS, W.LUBITZ
(unveröffentlichte Ergebnisse.)
- 14) H.van WILLIGEN, M.PLATO, R.BIEHL, K.-P.DINSE
Mol. Phys. 26, 793 (1973).
- 15) R.BIEHL, W.LUBITZ, K.MÖBIUS, M.PLATO
J. Chem. Phys. (im Druck)(1977).
- 16) H.van WILLIGEN, M.PLATO, K.MÖBIUS, K.-P.DINSE, H.KURRECK, J.REUSCH
Mol. Phys. 30, 1359 (1975).

- 17) K.HINRICHS, B.KIRSTE, H.KURRECK
Tetrahedron 33, 151 (1977)
- 18) L.O.WHEELER, A.J.BARD
J. Chem. Phys. 71, 4513 (1967).
- 19) L.O.WHEELER, K.S.V.SANTHANAM, A.J.BARD
J. Phys. Chem. 70, 404 (1966).
- 20) P. MALACHESKY, L.S.MARCOUX, R.N.ADAMS
J. Chem. Phys. 70, 2064 (1966).
- 21) K.MÖBIUS, H.van WILLIGEN, A.H.MAKI
Mol. Phys. 20, 289 (1971).
- 22) R.G.LAWLER, G.K.FRAENKEL
J. Chem. Phys. 49, 1126 (1968).
- 23) E.FERMI
Z. Phys. 60, 320 (1930).
- 24) F.SCHNEIDER, M.PLATO
"Elektronenspinresonanz" Verlag Karl Thiemig KG, München 1971.
- 25) K.SCHEFFLER, H.B.STEGMANN
"Elektronenspinresonanz" Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
(1970).
- 26) K.MÖBIUS
Ber. Bunsen-Ges. 78, 1116 (1974).
- 27) F.BLOCH
Physic. Rev. 102, 104 (1956).
- 28) R.D.ALLENDOERFER, A.H.MAKI
J. Magn. Res. 3, 396 (1970).
- 29) L.KEVAN, L.D.KISPERT
"Electron Spin DOUBLE Resonance Spectroscopy" John Wiley & Sons
New York (1976).
- 30) C.P.POOLE, H.A.FARACH
"Relaxation in Magnetic Resonance" Academic Press, New York-London
(1971).
- 31) J.S.HYDE
"Magnetic Resonance of Biological Systems" A.Ehrenberg, B.G.Malen-
ström, T.Vännngard, Pergamon Press, Oxford (1967).

- 32) J.S.HYDE
J. Chem. Phys. 43, 1806 (1965).
- 33) R.BIEHL, M.PLATO, K.MÖBIUS
J. Chem. Phys. 63, 3515 (1975).
- 34) K.MÖBIUS, R.BIEHL
"Multiple Resonance Spectroscopy" ed. M.M.Dorio,
Plenum Press, N.York (im Druck)
- 35) F.GERSON, J.JACHIMOWICZ, K.MÖBIUS, R.BIEHL, J.S.HYDE, D.S.LENIART
J. Magn. Res. 18, 471 (1975).
- 36) D.S.LENIART, H.D.CONNOR, J.H.FREED
J. Chem. Phys. 63, 165 (1975).
- 37) K.-P.DINSE, R.BIEHL, K.MÖBIUS, M.PLATO
J. Magn. Res. 6, 444 (1972).
- 38) E.HEILBRONNER, H.BOCK
"Das HMO-Modell und seine Anwendung" Verlag Chemie GmbH, Weinheim
Bergstraße (1970).
- 39) A.CARRINGTON, A.D.McLACHLAN
"Introduction to Magnetic Resonance" Harper & Row, New York (1967).
- 40) A.D.McLACHLAN
Mol. Phys. 3, 233 (1960).
- 41) R.HOFFMANN
J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- 42) J.A.POPLE, D.L.BEVERIDGE
"Approximate MO-Theory" McGraw-Hill, New York (1970).
- 43) J.P.COLPA, E.de BOER
Phys. Lett. 5, 225 (1963).
- 44) K.MISLOW, D.GUST, P.FINNOCCHIARO, R.J.BOETTCHER
Topics in Current Chemistry, 47, 24 (1974).
- 45) H.S.GUTOWSKY, C.H.HOLM
J. Chem. Phys. 25, 1228 (1958).
- 46) P.D.SULLIVAN, J.R.BOLTON
Adv. Magn. Res., Vol 4, 39 (1971).
- 47) C.J.JOHNSON, jr.
Adv. Magn. Res., Vol 1, 33 (1968).

- 48) S.I.WEISSMANN
Z. Elektrochem. 64, 47 (1960).
- 49) C.U.BORCZYKOWSKY, K.MÖBIUS, M.PLATO
J. Magn. Res. 17, 202 (1975).
- 50) M.R.DAS, H.D.CONNOR, D.S.LENNIART, J.H.FREED
J. Am. Chem. Soc. 92, 2258 (1970).
- 51) J.S.HYDE, R.BRESLOW, C.de BOER
J. Am. Chem. Soc. 88, 4763 (1966).
- 52) R.F.ADAMS, N.M.ATHERTON
Mol. Phys. 17, 673 (1969).
- 53) K.ISHIZU, F.NEMOTO, K.MUKAI, M.KOHNO, H.HASEGAWA
Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 1635 (1975).
- 54) K.ISHIZU, F.NEMOTO, K.YAMAMOTO, M.NAKAZAKI
Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 2168 (1975).
- 55) F.NEMOTO, F.SHIMODA, K.ISHIZU
Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 2627 (1975).
- 56) M.PLATO, R.BIEHL, K.MÖBIUS, K.-P.DINSE
Z. Naturforsch. A31, 169 (1976).
- 57) C.V.BORCZYKOWSKY, K.MÖBIUS
Chem. Phys. 12, 281 (1976).
- 58) M.STRIEGNITZ
Diplomarbeit FU Berlin 1975.
- 59) B.KIRSTE
Diplomarbeit FU Berlin 1974.
- 60) W.HARRER, H.KURRECK, J.REUSCH, W.GIERKE
Tetrahedron 31, 625 (1975).
- 61) W.GIERKE, W.HARRER, B.KIRSTE, H.KURRECK, J.REUSCH
Z. Naturforsch. B31, 965 (1976).
- 62) W.BROSER, B.KIRSTE, H.KURRECK, J.REUSCH, M.PLATO
Z. Naturforsch. B31, 974 (1976).
- 63) G.R.LUCKHURST
Mol. Phys. 11, 205 (1966).
- 64) K.MUKAI, M. IIZUKA, K.ISHIZU
Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 3578 (1973).

- 65) J.S.HYDE, A.H.MAKI
J. Chem. Phys. 40, 3117 (1964).
- 66) A.BERNDT
Tetrahedron 25, 37 (1969).
- 67) K.MÖBIUS, H.van WILLIGEN, A.H.MAKI
Mol. Phys. 20, 289 (1971).
- 68) C.TRAPP, C.A.TYSON, G.GIACOMETTI
J. Am. Chem. Soc. 90, 1394 (1968).
- 69) C.HACQUARD, A.RASSAT
Mol. Phys. 30, 1935 (1975).
- 70) A.RIEKER, K.SCHEFFLER
Ann. 689, 78 (1965).
- 71) B.G.SEGAL, M.KAPLAN, G.K.FRAENKEL
J. Chem. Phys. 43, 4191 (1965).
- 72) K.MÖBIUS
Z. Naturforsch. A20, 1093 (1965).
- 73) A J.STONE
Mol. Phys. 6, 509 (1964).
- 74) W.SCHÄFER, A.SCHWEIG, F.BICKELHAUPT, H.VERMEER
Angew. Chem. 84, 993 (1972).
- 75) K.MÖBIUS
Z. Naturforsch. A24, 1083 (1969).
- 76) H.H.JAFFE, O.CHALVET
J. Am. Chem. Soc. 85, 1561 (1963).
- 77) A.ZWEIG, J.B.GALLIVAN
J. Am. Chem. Soc. 91, 260 (1969).
- 78) H.GÜNTHER
"NMR-Spektroskopie" Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973).
- 79) F.GERSON, E.HEILBRONNER, W.A.BÖLL, E.VOGEL
Helv. Chim. Acta 48, 1494 (1965).
- 80) R.G.LAWLER, J.R.BOLTON, M.KARPLUS, G.K.FRAENKEL
J. Chem. Phys. 47, 2149 (1967).
- 81) U.MENNENGA
Dissertation FU Berlin 1976.

- 82) A.F.THOMAS
"Deuterium Labeling in Organic Chemistry" Appleton-Century-Crofts,
New York (1971).
- 83) M.ORCHIN, D.M.BOLLINGER
Structure and Bonding 23, 167 (1975).
- 84) R.I.AKAWIE, J.M.SCARBOROUGH, J.G.BURR
J. Org. Chem. 24, 946 (1959).
- 85) A.P.BEST, C.L.WILSON
J. Chem. Soc. 239 (1946).
- 86) M.A.OGLIARUSO, E.I.BECKER
J. Org. Chem. 30, 3354 (1965).
- 87) K.HINRICHS
Diplomarbeit FU Berlin 1973.
- 88) W.DILTHEY, F.QUINDT
J. f. prakt. Chemie 128, 139 (1930).
- 89) L.N.VASIL'EVA, I.V.DEMIIDENKOVA
Zh. Prikl. Spektrosk. 12, 290 (1970); (C.A. 73, 10406 (1970)).
- 90) W.BENZ
"Massenspektrometrie organ. Verbindungen" Akad. Verlagsges.
Frankfurt/Main (1969).
- 91) J.B.STOTHERS, A.NICON
J. Am. Chem. Soc. 94, 5335 (1972).
- 92) D.M.P.HENDRIKS, E.de BOER
Mol. Phys. 29, 129 (1975).
- 93) R.BIEHL, K.HINRICHS, H.KURRECK, W.LUBITZ, U.MENNENGA, K.ROTH
J. Am. Chem. Soc. (im Druck).
- 94) R.BIEHL, M.PLATO, K.MÖBIUS, K.-P.DINSE
Proc. of the 17th Congr. Ampère, (1973).
- 95) C.W.HAIGH, R.B.MALLION
Org. Magn. Res. 4, 203 (1972).
- 96) L.S.MARCOUX, A.LOMAX, A.J.BARD
J. Am. Chem. Soc. 92, 243 (1963).
- 97) K.SCHREINER, A.BERNDT
Angew. Chem. 86, 131 (1974).

- 98) J.A.POPLE, D.L.BEVERIDGE
J. Chem. Phys. 42, 4725 (1968).
- 99) O.CHALVET, R.DAUDEL, J.P.GRIVET, E.HEILBRONNER, P.KOTTIS, D.LAVALETTE
B.MUEL, P.A.STRAUB, M.van MEERSSCHE
J. Mol. Phys. 5, 111 (1970).
- 100) M.SAUNDERS, R.BERGER, A.JAFFE, J.M.McBRIDE, J.O'NEILL, R.BRESLOW,
J.M.HOFFMANN, jr., C.PERCHONOK, E.WASSERMANN, R.S.HUTTON, V.J.KUCK
J. Am. Chem. Soc. 95, 3017 (1973).
- 101) S.OHNISHI, I.NITTA
J. Chem. Phys. 39, 2848 (1963).
- 102) R.BRESLOW, R.HILL, E.WASSERMANN
J. Am. Chem. Soc. 86, 5349 (1964).
- 103) R.BRESLOW, H.W.CHANG, W.A.JAGER
J. Am. Chem. Soc. 85, 2033 (1963).
- 104) W.BROSER, H.KURRECK, P.SIEGLE
Chem. Ber. 100, 788 (1967).
- 105) W.BROSER, P.SIEGLE, H.KURRECK
Chem. Ber. 101, 69 (1968).
- 106) L.SALEM
"The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems" W.A.Benjamin,
Inc., New York (1966).
- 107) R.BRESLOW, H.W.CHANG
J. Am. Chem. Soc. 87, 2200 (1965).
- 108) C.K.JØRGENSEN
Progr. Inorg. Chem. 4, 112 (1962).
- 109) E.de BOER, J.P.COLPA
J. Phys. Chem. 71, 21 (1967).
- 110) R.G.LAWLER, G.K.FRAENKEL
J. Chem. Phys. 49, 1126 (1968).
- 111) M.T.JONES, T.C.KUECHLER, S.METZ
J. Magn. Res. 10, 149 (1973).
- 112) K.-P.DINSE
Dissertation FU Berlin 1971
- 113) D.E.PAUL, D.LIPKIN, S.I.WEISSMANN
J. Am. Chem. Soc. 78, 116 (1959).

- 114) C.MCLEAN, J.H.v.d.WAALS
J. Chem. Phys. 27, 827 (1957).
- 115) W.F.FORBES, P.D.SULLIVAN
J. Am. Chem. Soc. 88, 2862 (1966).
- 116) F.MÜLLER, A.SCHICK, K.SCHEFFLER
Chem. Ber. 92, 474 (1959).
- 117) W.H.BRUNNER, H.PERGER
Monatshefte 79, 194 (1948).
- 118) C.P.KRIMMEL, L.F.THIELEN, E.A.BROWN, H.J.HEIDTKE
Org. Synth. Coll. Vol IV, 961.
- 119) J.V.NEF
Ann. 308, 267 (1899).
- 120) J.C.HESSLER
Org. Synth. Coll. Vol. I, 438.
- 121) I.D.CAMPBELL, G.EGLINTON
Org. Synth. Vol. 45, 39
- 122) M.A.EL-SAYED
Acc. Chem. Research 4, 23 (1971).
- 123) J.ZÜGLICH, J.U.von SCHÜTZ, A.H.MAKI
Mol. Phys. 28, 33 (1974).
- 124) R.S.SUNDBERG
"The Chemistry of Indoles" Academic Press, New York (1970).
- 125) F.T.TYSON
J. Am. Chem. Soc. 72, 2801 (1950).
- 126) E.GIOVANNI, Th.LORENZ
Helv. Chim. Acta 40, 1553 (1957).
- 127) S.P.HIREMATH, R.S.HOSMANE
Adv. Heterocycl. Chem. 15, 277 (1973).
- 128) A.RIEKER, P.ZIEMEK
Z. Naturforsch. B20, 640 (1965).
- 129) C.S.MARVEL, G.S.HIERS
Org. Synth. Coll. Vol. I, 327.

Lebenslauf

- 16.4.1950 Geburt als Sohn des Bootsbauers Werner Hinrichs und seiner Ehefrau Edeltraut, geb. Bieneck, in Hitzacker/Elbe
- 1956 - 1961 Grund- und Realschule in Hitzacker/Elbe
- 1961 - 1968 Fritz-Reuter-Gymnasium in Dannenberg (Elbe)
- Juni 1968 Abitur
- Oktober 1968 Immatrikulation an der FU Berlin für das Fach Chemie
- 29.10.1970 Diplomchemiker-Vorprüfung
- bis 10.4.1973 Diplomchemiker-Hauptprüfung und Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Kurreck
- "Synthese und ESR-Spektroskopie von Teil- und Perdeuterierten Tetracyclonen und von Mono- und Bis-(Tetraaryl-Cyclopentadienyl)-Verbindungen"
- ab 10.4.1973 Anfertigung der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Kurreck
- 1.4.1974 - Teilzeitassistent im Chemiepraktikum für Mediziner
- 9.6.1976
- ab 10.6.1976 Wissenschaftlicher Assistent im organisch-chemischen Grundpraktikum für Chemiker

